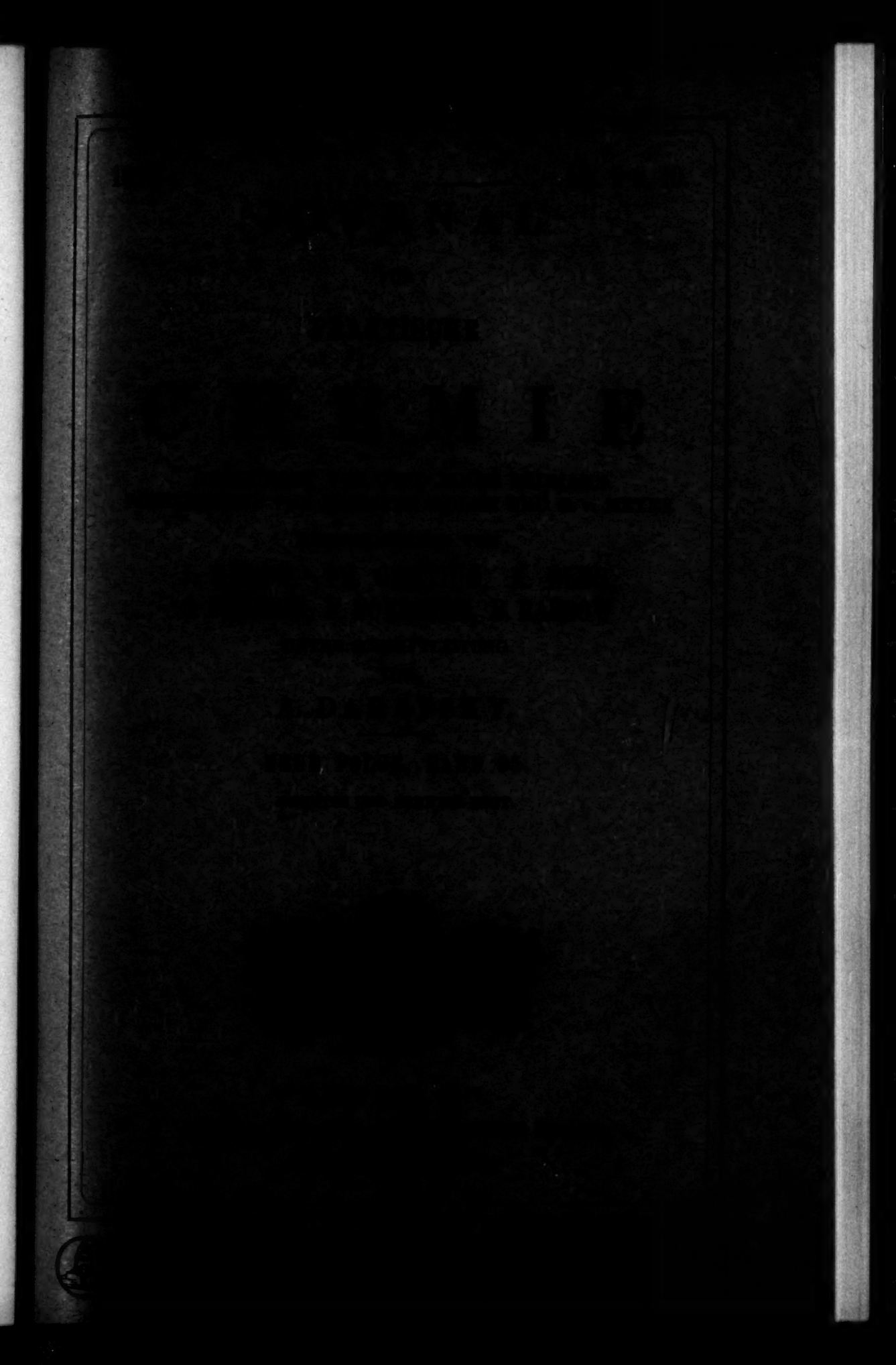


Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

Von **Otto Fischer.**

I. Beiträge zur Kenntnis des 1,5-Dioxynaphtalins (II).

Unter Mitbearbeitung von **Constanze Bauer.**

Die folgenden Mitteilungen enthalten einige Ergänzungen unserer ersten Abhandlung über denselben Gegenstand.[1]) Sie betreffen insbesondere die Einwirkung von salpetriger Säure auf 1,5-Dioxynaphtalin und des letzteren Verhalten als Azokomponente.

Im 1,5-Dioxynaphtalin gibt es zwei Stellungen, nämlich 2 und 4, die bei substituierenden Einflüssen bevorzugt werden, und es hängt von verschiedenen Umständen ab, ob die Substitution in der einen oder der anderen Stellung stattfindet. Salpetrige Säure z. B. greift in die 2-Stellung ein und bildet, wie früher beschrieben, 2-Nitroso-1,5-dioxynaphtalin (5-Oxynaphtochinon-2-oxim). Ebenso gibt Salpetersäure zunächst einen Mononitrokörper, dessen Nitrogruppe in die 2-Stellung eingetreten ist. Andererseits kuppelt 1,5-Dioxynaphtalin, wie schon mitgeteilt (a. a. O. S. 22), mit Benzol- oder p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid zunächst in der 4-Stellung. Dasselbe gilt auch für Kuppelungen mit Diazobenzolsulfosäure und Diazobenzoesäuren. Die Einführung von diesen sauren Radikalen in das Molekül des Diazobenzols ändert also nicht den Modus des Kuppelns. Wohl aber ist dieses der Fall beim Kuppeln mit Diazophenolen. Hierbei wird in den bisher untersuchten Fällen nicht die 4-, sondern die 2-Stellung bevorzugt.

Bekannt ist z. B. das Diamantschwarz P.V. (Bayer), das aus diazotierter 2-Amino-1-phenol-4-sulfosäure mit 1,5-Dioxynaphtalin entsteht. Dieser Farbstoff muß schon wegen seiner

[1]) Dies. Journ. [2] **94**, 13 (1916).

färberischen Eigenschaften als ein Abkömmling des 2-Amino-1,5-dioxynaphtalins betrachtet werden.

Daß die Verhältnisse tatsächlich so liegen, läßt sich leicht durch die Untersuchung der Reduktionsprodukte der betreffenden Azofarbstoffe beweisen; die einen geben 4-Amino-1,5-dioxynaphtalin, die anderen 2-Amino-1,5-dioxynaphtalin.

Reduktion des 2-Nitroso-1,5-dioxynaphtalins.

Zunächst sei über die Darstellung des Nitrosokörpers, die früher kurz behandelt wurde, erwähnt, daß sie sich zweckmäßig in folgender Weise ausführen läßt:

3,2 g 1,5-Dioxynaphtalin wurden in 120 g Alkohol (90%) kalt gelöst, dann die klare Lösung mit 100 g Eisstückchen versetzt und mit 20 ccm 20 prozent. Essigsäure vermischt. Man ließ nun unter gutem Kühlen und Rühren 1,5 g Natriumnitrit, gelöst in 40 ccm Wasser, langsam zulaufen. Die Lösung wurde bald rotgelb. Man ließ nun etwa 5—6 Stunden lang stehen, filtrierte von etwas schwarzem, amorphem Nebenprodukt ab und versetzte das nun tieforange gefärbte Filtrat nach und nach mit 3 Volumen Wasser oder Eisstücken. Nach längerem Stehen schied die getrübte Lösung rote Nadelsternchen ab. Das Filtrat von diesen gab auf Zusatz von Salz oder Salpeter eine weitere Ausbeute. Umkrystallisiert wurde das Produkt aus stark verdünntem Alkohol oder aus wenig Essigäther.

1 Teil Nitrosoprodukt wurde mit 20 Teilen gut getrocknetem thiophenfreiem Benzol übergossen, dann zum Sieden erhitzt und nun tropfenweise frisch destilliertes Phenylhydrazin zugesetzt. Es beginnt alsbald Stickstoffentwicklung und geht alles in Lösung. Nach Beendigung der Reaktion ist die Lösung nur noch schwach rötlich und scheidet beim Erkalten entweder direkt oder auf Zusatz von etwas trockenem Gasolin fast farblose Sternchen ab. Dieselben sind in Benzol schwer löslich, leichter in Äther, sehr leicht in Alkohol. Diese Base ist besonders im feuchten Zustande sehr empfindlich und färbt sich rasch unter teilweiser Verharzung am Licht. Das 2-Amino-1,5-dioxynaphtalin wurde daher rasch mit etwas Gasolin gewaschen und im Vakuumexsiccator von dunklem Glas getrocknet.

0,1218 g gaben 8,6 ccm N bei 13° und 741 mm.

Berechnet für $C_{10}H_9O_2N$:	Gefunden:
N 8,0	8,2 %.

Das salzsaure Salz ist in 20 prozent. Salzsäure ziemlich schwer löslich und krystallisiert daraus in grauweißen Nadeln oder Prismen, die in Wasser leicht löslich sind.

0,1820 g gaben 0,1228 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_2N_2Cl$:	Gefunden:
Cl 16,7	16,8 %.

Reduziert man den Nitrosokörper mit Zinnchlorür und Salzsäure, so erhält man ein in konzentrierter Salzsäure schwer lösliches Zinndoppelsalz, das in schönen, farblosen Nadeln krystallisiert. Das 2-Amino-1,5-dioxynaphtalin verhält sich charakteristisch gegen Eisenchlorid, wobei es durchaus an 2-Amino-α-naphtol erinnert. Versetzt man die verdünnte Lösung des salzsauren Salzes mit Eisenchloridlösung, so erhält man eine schöne, rotviolette Färbung, die nach und nach mehr braun und auf weiteren Zusatz von Eisenchlorid tief rotbraun wird, wobei alsbald dunkle, tiefrote Nadeln sich abscheiden. Diese Reaktion findet auch in stark saurer Lösung statt.

Reduktion des 4-Benzolazo-1,5-dioxynaphtalins (a. a. O. S. 22).

Der Monoazofarbstoff wurde mit 30 prozent. Salzsäure übergossen und nun durch Kochen mit überschüssigem Zinnchlorür bis zur Entfärbung und vollständigen Lösung behandelt. Die heiße, filtrierte Lösung ließ man in konzentrierte Salzsäure laufen und längere Zeit stehen, wonach sich bräunlichgelbe Nadeln abschieden, die man in wenig stark verdünnter Salzsäure löste und durch konzentrierte Säure wieder zur Abscheidung brachte. Nach eventuell nochmaliger Behandlung in derselben Weise wurden so nur noch schwach gefärbte, zinnfreie Nadeln gewonnen, die, mit kalter verdünnter Salzsäure gewaschen, vollkommen frei von Anilin befunden wurden. Das so gewonnene salzsaure 4-Amino-1,5-dioxynaphtalin wurde bei 100° getrocknet.

0,1313 g gaben 7,7 ccm N bei 14° und 741 mm.
0,1212 g gaben 0,0811 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_2NCl$:		Gefunden:
N	6,6	6,8 %
Cl	16,7	16,5 „ .

Das Salz gibt in neutraler wäßriger Lösung mit Eisenchlorid eine rote Färbung, die bald braungelb wird. Die Rotfärbung tritt nicht ein, wenn man in saurer Lösung mit Eisenchlorid versetzt, hierbei färbt sich die Mischung etwas dunkler gelb und scheidet nach und nach feine, gelbe Nädelchen ab. Durch dieses Verhalten gegen Eisenchlorid läßt sich das 4-Amino-1,5-dioxynaphtalin leicht vom oben beschriebenen 2-Amino-1,5-dioxynaphtalin unterscheiden.

2-o-Oxybenzol-azo-1,5-dioxynaphtalin.

1 Mol. Diazophenolchlorid (aus o-Aminophenol) wurde in üblicher Weise mit 1 Mol. 1,5-Dioxynaphtalin in schwach alkalischer verdünnter Lösung gekuppelt, dann die tief rotviolette Lösung nach mehrstündigem Stehen filtriert und mit Salzsäure gefällt. Der abgeschiedene rote Niederschlag wurde aus heißer 70 prozent. Essigsäure, worin er sich hellrot löst, umkrystallisiert und dabei als grünschimmerndes, schwarzrotes, krystallinisches Pulver gewonnen. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist stumpfviolett und wird beim Stehen oder durch Erwärmen schmutziggrün.

0,1168 g (bei 120° getr.) gaben 10,7 ccm N bei 18° und 740 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{12}O_3N_2$:		Gefunden:
N	10,0	10,3 % .

Bei der Reduktion des Azofarbstoffs mit Zinnchlorür und Salzsäure wurde ein in Salzsäure schwer lösliches Zinndoppelsalz in Nadeln erhalten, das mit Eisenchlorid die charakteristische Reaktion des 2-Amino-1,5-dioxynaphtalins gab. Die Azogruppe greift also hier in die 2-Stellung des Dioxykörpers ein (s. Einleitung). Dasselbe ist der Fall beim Diamantschwarz P. V. (Bayer)[1]), wovon ich eine Probe Herrn Dr. E. Hepp verdanke. Dieser durch Kuppelung von 2-Amino-

[1]) Vgl. Schultz, Farbstofftabellen, V. Aufl., Nr. 157.

1-phenol-4-sulfosäure mit 1,5-Dioxynaphtalin erhaltene Farbstoff bildet, aus heißem Wasser mit Kochsalz abgeschieden, einen schwach bronzeglänzenden, dunkelschwarzen, krystallinischen Niederschlag.

Die rote heiße Lösung desselben wird durch Zusatz von Hydrosulfitlösung (nach Grandmouginschem Verfahren) reduziert. Die Flüssigkeit wird dabei rasch entfärbt und hellgelb. Die Lösung wurde durch Einleiten von Kohlensäure neutralisiert und mehrere Male mit Äther ausgeschüttelt. Der ätherischen Lösung wurde durch Ausschütteln mit 20 prozentiger Salzsäure das Aminodioxynaphtalin entzogen. Die salzsaure Lösung konzentrierte man durch Eindampfen, wobei etwas Zinnchlorür zugesetzt wurde, und erhielt so schwach gefärbte, lange Nadeln des salzsauren Salzes, das durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Salzsäure rein erhalten wurde. Das Salz zeigte die charakteristischen Reaktionen des 2-Amino-1,5-dioxynaphtalins.

Azofarbstoff aus o-Diazobenzoesäure (diazotierte Anthranilsäure) und 1,5-Dioxynaphtalin.

1 Mol. 1,5-Dioxynaphtalin wurde in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat mit 1 Mol. einer wäßrigen Auflösung von diazotierter salzsaurer Anthranilsäure in üblicher Weise gekuppelt. Die Lösung färbt sich zunächst hellrot, dann mehr dunkelrot und scheidet dunkelrote Flocken ab, die nach dem Auswaschen mit Wasser getrocknet und aus Eisessig umkrystallisiert wurden. Man gewann so schöne, dunkelgrün metallisch glänzende Nädelchen, die bei ca. 257° unter Zersetzung schmolzen. Die Substanz ist in Alkohol, Aceton, Holzgeist, Benzol sehr schwer, in Eisessig ziemlich schwer löslich. In Alkalien löst sich der Farbstoff mit fuchsinroter, in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe.

0,1617 g (bei 120° getr.) gaben 13,0 ccm N bei 17° und 739 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{12}O_4N_2$:	Gefunden:
N 9,1	9,2 %.

Der Farbstoff ist als 4-o-Carboxylbenzol-azo-1,5-dioxynaphtalin zu bezeichnen. Daß dem so ist, wurde durch Reduktion erkannt, indem beim Reduzieren mit Zinnchlorür und

verdünnter Salzsäure nach einigem Kochen Entfärbung eintrat und nach Filtrieren der heißen salzsauren Lösung und Eingießen in konzentrierte Salzsäure sich schön gezackte Blättchen abschieden, die sich durch ihr Verhalten gegen Eisenchlorid als salzsaures 4-Amino-1,5-dioxynaphtalin erwiesen.

4-m-Carboxylbenzol-azo-1,5-dioxynaphtalin.

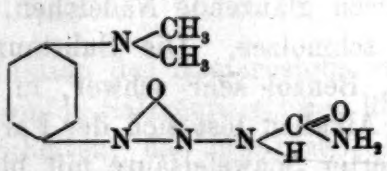
Dieser aus diazotierter Metaaminobenzoesäure nach demselben Verfahren gewonnene Farbstoff bildet ein tief dunkelrotes Pulver, das aus Eisessig ein voluminöses, grünmetallglänzendes Pulver darstellt. Der Farbstoff löst sich in Ammoniak mit hellroter, in Natronlauge mit fuchsinroter, in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe. Bei der Reduktion verhielt sich der Farbstoff wie der vorhergehende.

II. Über die Einwirkung von p-Nitrosobasen auf Hydrazine (II).

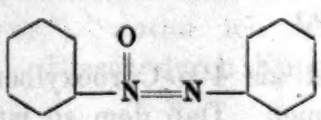
Mitbearbeitet von **M. Chur.**

In der ersten Abhandlung[1]) wurde am Schlusse die Einwirkung von p-Nitrosoanilin und p-Nitrosodimethylanilin auf Semicarbazid kurz beschrieben.

Für die aus p-Nitrosodimethylanilin entstehende Verbindung wurde die Formel

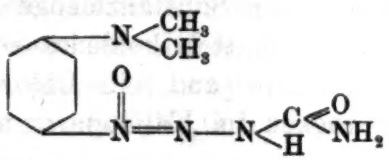


aufgestellt, die man natürlich, wenn man die neuerdings für Azoxybenzol mehr bevorzugte Formel



[1]) Dies. Journ. [2] 92, 71 (1915).

annimmt, auch durch das Symbol



ausdrücken kann. Die Verbindung wurde als p-Dimethylaminodiazoxycarbonamidamin bezeichnet. Es wurde dabei berichtet, daß diese aus Semicarbazid entstehenden Produkte sich etwas anders verhalten, als die aus p-Nitrosobasen und aromatischen Aminen gebildeten Körper. Wir haben die Umwandlungsprodukte der Substanz genauer studiert und diese mit der angenommenen Formel in Übereinstimmung gefunden. Insbesondere wurde die schon in der früheren Abhandlung erwähnte Zersetzung der Substanz mit verdünnter Schwefelsäure quantitativ verfolgt.

Die aus p-Nitrosodimethylanilin und Semicarbazid nach dem beschriebenen Verfahren gewonnene Substanz wurde aus Eisessig oder besser aus konzentrierter Ameisensäure umkrystallisiert und zersetzte sich beim Erhitzen bei ca. 180°. Übergießt man die Substanz mit 20 prozent. Schwefelsäure, so tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur Zersetzung unter Gasentwicklung ein, die aber erst nach einigen Tagen vollständig wird. Kocht man die Lösung, so ist die Gasentwicklung, die im wesentlichen aus Stickstoff und Kohlensäure besteht, nach kurzer Zeit beendigt. Der Stickstoff wurde so bestimmt, daß man die Flüssigkeit im Kolben zunächst durch Einleiten von Kohlensäure luftfrei machte, dann den Kolben langsam anwärmte und den gebildeten Stickstoff durch die eingeleitete Kohlensäure in ein mit Kalilauge gefülltes Azotometer übertrieb. Der Apparat war nach Mehner[1]) konstruiert.

0,3016 g gaben 34,2 ccm N bei 17° und 729 mm.
0,3172 g gaben 35,1 ccm N bei 20° und 739 mm.

Die Substanz gibt also von den fünf darin enthaltenen Stickstoffatomen zwei in Form von elementarem N ab. Denn für die Formel $C_9H_{13}O_2N_5$ beträgt der für 2 N berechnete Wert 12,56%, während 12,8 bzw. 12,54% N gefunden wurden.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 63, 306 (1901).

Die bei der Zersetzung der Substanz gebildete Kohlensäure wurde in einer neuen Substanzmenge so bestimmt, daß man die Zersetzungsgase mittels kohlensäurefreier Luft durch konzentrierte Schwefelsäure und ein Chlorcalciumrohr trieb und so vollständig trocken im Kaliapparat auffing.

0,1919 g gaben 0,0373 g CO_2.

Berechnet für 1 Mol. CO_2:		Gefunden:
CO_2	19,71	19,44 %.

Die nach Abtreibung der Gase zurückbleibende stark gefärbte schwefelsaure Flüssigkeit gibt beim Übergießen mit Kalilauge starken Ammoniakgeruch, dem auch etwas Dimethylamingeruch anhaftet. Es wurde nun auch das gebildete Ammoniak quantitativ bestimmt. Zu diesem Zweck wurde das erhaltene Ammoniak in verdünnter Salzsäure aufgefangen und die konzentrierte Lösung mit Platinchlorid gefällt. Der Platinsalmiak wurde mit etwas absolutem Methylalkohol kalt gewaschen, um Spuren von platinchlorwasserstoffsaurem Dimethylamin zu entfernen, getrocknet und gewogen.

Hierbei ergaben 0,6815 g Substanz 1,3755 g Platinsalmiak gleich 15,4 % NH_3, so daß also bei der Zersetzung 2 Mol. NH_3 gebildet waren, die sich zu 15,26 % berechnen.

Von den Stickstoffatomen der Verbindung $C_9H_{13}O_2N_5$ werden demgemäß zwei in Form von N, zwei weitere als Ammoniak abgespalten, während das fünfte N-Atom meist am Benzolkern bleibt und in der nach Abtreibung der Zersetzungsgase rückständigen Flüssigkeit enthalten ist. Diese Flüssigkeit ist, wie bemerkt, stark gefärbt und enthält meist harzige Produkte, jedoch ließen sich aus einigen Beobachtungen Schlüsse auf deren Natur ziehen. Die schwefelsaure Flüssigkeit zeigt nämlich immer schwachen Chinongeruch, indessen konnte Chinon in Substanz daraus nur dargestellt werden, als man die Lösung mit Braunstein kochte; hierbei ging eine gelbe Flüssigkeit über, aus der sich neben einem in gelben Nädelchen vom Schmp. 160—161° krystallisierenden Körper, der bedeutend schwerer in Wasser löslich ist, auch Chinon abschied, das durch Überführung in Hydrochinon identifiziert wurde. Dabei nahm die zurückbleibende Flüssigkeit intensiv violette Färbung an,

die als von Methylviolett herrührend erkannt wurde. Die Bildung des Chinons deutet auf Anwesenheit von p-Dimethylaminophenol, während die Bildung von Methylviolett darauf hinweist, daß sich etwas Dimethylanilin gebildet hat.

Die Zersetzung von $C_9H_{13}O_2N_5$ beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure ergibt also, daß dabei der Hauptsache nach folgender Vorgang stattfindet:

$$C_9H_{13}O_2N_5 + 2H_2O = 2N + 2NH_3 + CO_2 + C_8H_{11}ON + O.$$

Diese Zersetzung stimmt mit der aufgestellten Formel gut überein, jedoch muß betont werden, daß sich das p-Dimethylaminophenol direkt nicht nachweisen ließ.

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.

Über die Kondensation von Oxalester mit Äthoxycrotonsäureester, Äthoxypropen und Acetondiäthylacetal;

von

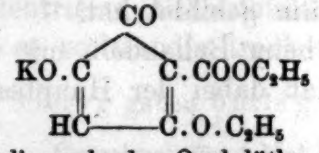
Wilhelm Wislicenus und **Karl Schöllkopf.**

Unter den Esterkondensationen, die in der letzten Zeit im Tübinger Laboratorium ausgeführt worden sind, ist eine durch ihr Ergebnis besonders auffallend. Oxalester und β-Äthoxycrotonsäureester verbinden sich unter dem kondensierenden Einfluß von Natrium- oder Kaliumäthylat zu Salzen, die eine tief purpurrote Farbe besitzen. Die Reaktion verläuft im Sinne folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Äthoxy-crotonsäureester}}{C_6H_{14}O_3} + \underset{\text{Oxalester}}{C_6H_{10}O_4} + KOC_2H_5 = \underset{\text{rotes Kaliumsalz}}{C_{10}H_{11}O_5K} + 3C_2H_5OH.$$

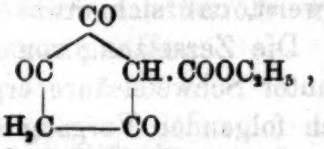
Die Ausbeute wird besser, wenn man doppelt soviel Kaliumäthylat anwendet, als die Theorie erfordert. Die beiden Ester kondensieren sich mithin zu einem Produkt, das zwei Mole-

küle Alkohol weniger enthält, was auf einen Ringschluß hindeutet. Aus der Synthese ergibt sich für das purpurrote Kaliumsalz die Konstitutionsformel I:



Kaliumsalz des Oxalyläthoxycrotonsäureesters oder Äthoxy-(2)-oxy-(4)-cyclopentadienon-(5)-carbonsäureesters (1)

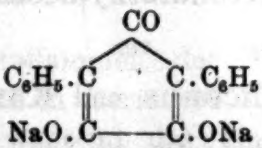
I



Oxalylacetessigester oder Cyclopentantrion-(2,4,5)-carbonsäureester (1)

II

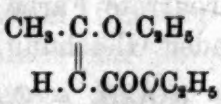
dem ein Cyclopentantrion-(2,4,5)-carbonsäureester oder Oxalylacetessigester (Formel II) zugrunde liegt. Diese Formel wird auch durch die weiteren Versuche bestätigt. Abkömmlinge dieses Cyclopentantrionringes sind schon mehrere bekannt[1]), und das Diphenyl-(1,3)-cyclopentantrion-(2,4,5) von Claisen und Ewan[1]) z. B. erinnert in der intensiv violetten Farbe seiner (nicht isolierten) Dinatriumverbindung an das rote Kaliumsalz des Oxalyläthoxycrotonsäureesters. Wenn man die Formel des Claisen-Ewanschen Salzes in der den heutigen Anschauungen besser entsprechenden Dienolform[2]) (Formel III) aufzeichnet,



Dinatriumsalz des Oxalyldibenzylketons oder Diphenyl-(1,3)-cyclopentantrions (2,4,5)

III

so ergibt sich die Analogie unmittelbar. Durch den Ringschluß ist für den nur in einer Form bekannten Äthoxycrotonsäureester selbst die räumliche Form



nachgewiesen.[3])

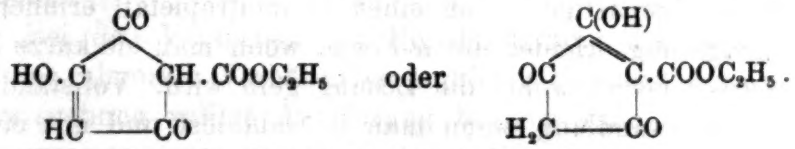
---

[1]) Claisen u. Ewan, Ann. Chem. 284, 245 (1894); Rimini, Gazz. chim. 26, II, 375 (1896); Diels, Sielisch u. Müller, Ber. 39, 1334 (1906).

[2]) Es ist noch eine zweite Dienolform möglich, die aber ein ganz ähnliches Bild gibt.

[3]) Dem entsprechend gibt der Crotonsäureester bei seiner Kondensation mit Oxalester nach Lapworth [Journ. Chem. Soc. 79, 1276

Der dem roten Kaliumsalz zugehörige Oxalyläthoxycrotonsäureester konnte in freiem Zustande nicht erhalten werden, weil sich beim Ansäuern die Äthylgruppe abspaltet. Man erhält an Stelle der erwarteten Verbindung $C_{10}H_{12}O_5$ eine solche von der Zusammensetzung $C_8H_8O_5$. Da sie fast farblos ist, kann sie nicht mehr ein Abkömmling des eigentlichen Cyclopentandienons sein. Sie ist vielmehr sehr wahrscheinlich eine Monoenolform des Oxalylacetessigesters (Formel II):

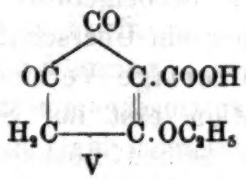


Monoenolformen des Oxalylacetessigesters.
α-Oxalylacetessigester.

IV

Weil sie sich in eine isomere Substanz verwandeln läßt, bezeichnen wir sie als α-Form.

Die empirische Formel $C_8H_8O_5$ könnte übrigens auch auf eine Carbonsäure hindeuten, die durch Verseifung des Oxalyläthoxycrotonsäureesters entstanden sein könnte, etwa:



V

Da die Verbindung sich aber mit Alkohol und Chlorwasserstoff nicht esterifizieren läßt und das Phenylhydrazon unter Alkoholabspaltung in ein Pyrazolonderivat übergeht, so ist die Formel einer Carbonsäure (V) ausgeschlossen. Auf ein Enol im Sinne der Formel IV weisen die kräftig sauren

---

(1901)] keinen Ring, da er nicht die geeignete räumliche Anordnung besitzt. Den Oxalcrotonsäureester kann man übrigens viel schneller und mit besserer Ausbeute gewinnen, wenn man Kaliumäthylat in alkoholisch-ätherischer Lösung als Kondensationsmittel anwendet. Herr Schweizer hat im Tübinger Institut auf diese Weise die gelbe Kaliumverbindung in wenig Stunden und in einer Ausbeute von über 70% erhalten, während Lapworth mit Natriumäthylat nach 8 tägiger Einwirkung nur 40% erzielte. Die Versuche werden mit Isocrotonsäureester und anderen Olefincarbonsäuren fortgesetzt. W. Wislicenus.

Eigenschaften und die intensiv gelbrote Eisenchloridreaktion hin. Die oben nicht berücksichtigte Enolisierung an der dritten Carbonylgruppe (Stelle 2 des Ringes) ist an sich wenig wahrscheinlich, weil diese einem Acetessigesterrest angehört. Im Acetessigester ist aber bekanntlich die Enolisierungstendenz viel geringer als im Oxalessigester, zu dessen Gruppierung die beiden anderen — in den Formeln IV enolisiert angenommenen — Carbonylgruppen gehören.

Eine eigenartige — an einen Desmotropiefall erinnernde — Umlagerung erleidet die α-Form, wenn man sie kurze Zeit mit Wasser kocht, wobei die Lösung gelb wird. Vollständiger wird die Umwandlung, wenn man in Soda löst und mit einem beträchtlichen Überschuß verdünnter Schwefel- oder Salzsäure versetzt. Es fällt dann eine neue Form, der β-Oxalylacetessigester, aus. Man kann ihn auch unmittelbar aus dem roten Kaliumoxalyläthoxycrotonsäureester durch Ansäuern in wäßriger Lösung, Wiederalkalischmachen mit fester Soda und — nach einigem Stehen — abermaligen Zusatz von Säure darstellen. Die Umlagerung wird also entweder durch Kochen mit Wasser oder besser und vollständiger durch Überführen in ein lösliches Salz herbeigeführt. Zur Abscheidung der β-Form ist aber immer ein Überschuß von Mineralsäure nötig. Selbst wenn man die fertige Verbindung in Wasser löst, erfolgt die Krystallisation erst auf Säurezusatz, nicht durch bloßes Abkühlen der heißen Lösung. Wir vermuten in ihr eine Ketoform, den Cyclopentantrion-(2,4,5)-carbonsäureester(1) (vgl. Formel II). Er ist dunkelgelb, weniger sauer und beim Erhitzen weniger beständig als die α-Form. Er schmilzt unter völliger Zersetzung zwischen 105 und 110°. In Wasser und Alkohol löst er sich leicht mit gelbbrauner Farbe. Die Lösung reagiert nur sehr schwach sauer. Auf Zusatz von Eisenchlorid wird die alkoholische Lösung zwar etwas dunkler, zeigt aber keine so intensive Färbung, wie man es bei den gewöhnlichen Eisenchloridreaktionen zu sehen gewohnt ist. Das Verhalten der beiden Formen gegen Alkali ist ganz verschieden. Die α-Form entwickelt beim Übergießen mit wenig Sodalösung sofort Kohlendioxyd und löst sich mit gelber Farbe. Die Lösung wird beim Erwärmen deutlich rot, beim Abkühlen wieder gelb. Eine Probe der β-Form, mit wenig Sodalösung

übergossen, löst sich nur langsam mit rotgelber Farbe, die sowohl beim Erwärmen, als auch auf Zusatz von mehr Alkali tief purpurrot wird. Ähnlich ist das Verhalten der beiden Isomeren zu Ammoniakflüssigkeit. Die purpurrote Farbe der Alkalisalze, die bei der β-Form bei Überschuß von Alkali sofort, bei der α-Form in geringerem Maße erst beim Erwärmen der Sodalösung auftritt, beruht auf der Bildung eines Dialkalisalzes, das einen Cyclopentadienonring (vgl. Formel VI) enthält.

Bei den Versuchen zur Reindarstellung der Salze haben sich so abnorme Verhältnisse ergeben, daß erst eine nähere Untersuchung völlige Aufklärung bringen kann. Von normal zusammengesetzten Salzen liegt zurzeit nur ein gelblichweißes Pyridinsalz der α-Form, $C_5H_6N.C_8H_7O_5 + 3H_2O$, vor, aus dem man die α-Form zurückgewinnen und Derivate der α-Form darstellen kann. Die übrigen isolierten Salze, die wegen ihrer geringeren Löslichkeit und besseren Krystallisationsfähigkeit offenbar leichter gefaßt werden können als die normalen, gehören einem ganz anderen Typus an. Bei ihrer Bildung vereinigen sich zwei Moleküle des Oxalylacetessigesters unter Wasseraustritt und bilden so eine neue einbasische Säure $C_{16}H_{14}O_9$, die aber nur in Form der Salze ($C_{16}H_{13}O_9Me$) existiert — oder in anderer Fassung — es kondensiert sich ein Molekül eines normal zusammengesetzten Salzes $C_8H_7O_5Me$ mit einem Molekül des freien Oxalylacetessigesters unter Wasseraustritt. Das Kondensationsprodukt ist aber nicht von Dauer, aus den Salzen dieser Art wird beim Ansäuern mit überschüssiger Säure die β-Form abgeschieden. Die abnormen Salze gehören also zu dieser Form bzw. zu einem aus dieser entstehenden Enol. Was wir bis jetzt darüber festgestellt haben, ist im einzelnen folgendes: Ein orangerotes Pyridinsalz entsteht z. B. schon beim Kochen der alkoholischen Lösung des normalen Salzes der α-Form unter Freiwerden der Hälfte des Pyridins und Wasseraustritt:

$$\underset{\text{gelblich weißes Pyridinsalz}}{2\,C_5H_6N.C_8H_7O_5} = \underset{\text{orangerotes Pyridinsalz}}{C_5H_6N.C_{16}H_{13}O_9} + C_5H_5N + H_2O.$$

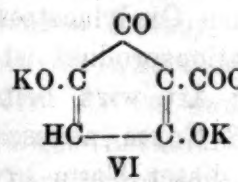
Noch leichter bekommt man es aus der β-Form, wenn man

diese in Aceton mit der für $^1/_2$ Molekül berechneten Menge Pyridin kurz aufkocht:

$$2\,C_8H_8O_5 + C_5H_5N = C_5H_5N.C_{16}H_{13}O_9 + H_2O.$$

Es kann also aus beiden Isomeren hergestellt werden, gibt aber beim Ansäuern nur die β-Form zurück.

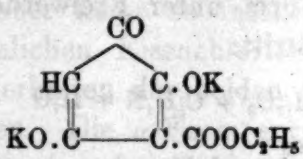
Zur gleichen Reihe gehört auch ein gelbes Kaliumsalz $C_{16}H_{13}O_9K$ und ein gelbes Ammonsalz $C_{16}H_{13}O_9.NH_4$, die beide aus der β-Form entstehen, wenn man zwei Moleküle derselben mit einem Molekül Kali oder Ammoniak in alkoholischer Lösung in Reaktion bringt. Von diesen Salzen konnte das mit Kalium auch aus der α-Form erhalten werden. Beide geben beim Ansäuern aber wieder β-Form. Daß etwa die β-Form das Kondensationsprodukt $C_{16}H_{14}O_9$ sei, ist durch die Analysen widerlegt und auch der niedere Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt spricht dagegen. Das dunkel purpurrote Dikaliumsalz der β-Form ließ sich durch einen Überschuß von alkoholischer Kalilauge ausfällen. Es ist aber amorph und so veränderlich, daß eine Analyse nicht gelang. Aus einem im experimentellen Teil mitgeteilten Titrationsversuch geht hervor, daß die rote Farbe erst anfängt aufzutreten, wenn auf ein Molekül der β-Form mehr als ein Molekül Alkali kommt. Die rote Dikaliumverbindung wird jedenfalls eine dem roten Kaliumoxalyläthoxycrotonsäureester (Formel I) entsprechende Konstitution[1]) besitzen:



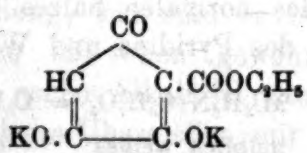
VI

Phenylhydrazin gibt mit α-Oxalylacetessigester ein gelbes Phenylhydrazon, das durch Kochen mit Eisessig

[1]) Es sind noch die beiden Formen

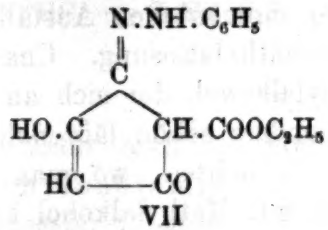


und

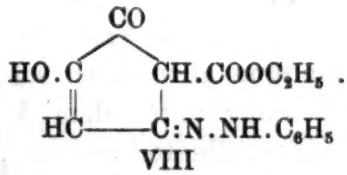


denkbar, die sich auch bilden könnten, die aber den farbigen Cyclopentandienonring in gleicher Weise enthalten. Eine Entscheidung läßt sich hier nicht treffen.

in ein bräunlichgelbes Pyrazolonderivat übergeführt werden kann. Danach muß der Phenylhydrazinrest in β-Stellung zur Carbäthoxylgruppe eingreifen, wofür zwei Möglichkeiten bestehen, die durch die Formeln VII und VIII wiedergegeben sind:

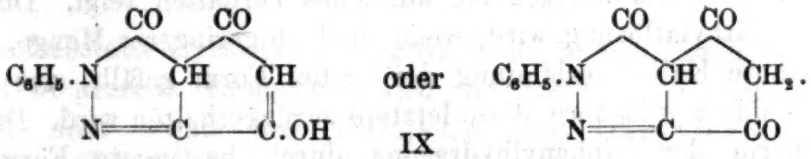


VII



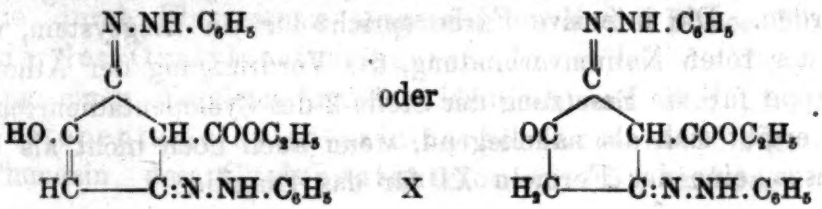
VIII

(Für die Enolformen können natürlich auch die entsprechenden Ketoformen in Betracht kommen.) Da aus dem Phenylhydrazon durch die Einwirkung von o-Phenylendiamin ein unten näher beschriebenes „Phenazin"derivat unter Verdrängung des Phenylhydrazonrestes entsteht, so verdient die Formel VII den Vorzug. Im Falle der Formel VIII hätte das Phenazin den Phenylhydrazonrest an seiner Stelle belassen können. Für das Pyrazolon ergibt sich dann die Formel IX:



IX

Wirkt auf das Phenylhydrazon des α-Oxalylacetessigesters ein weiteres Molekül Phenylhydrazin bei nicht zu hoher Temperatur ein, so entsteht zunächst ein hellgelbes, wasserlösliches, salzartiges Additionsprodukt, das erst beim Kochen mit Alkohol Wasser verliert und in ein Diphenylhydrazon übergeht. Noch leichter läßt sich diese Verbindung unmittelbar aus dem roten Kaliumoxalyläthoxycrotonsäureester in verdünnt essigsaurer Lösung darstellen, wenn man die zwei Molekülen entsprechende Menge Phenylhydrazin anwendet. Hierbei wird die Äthoxygruppe abgespalten. Dieser Umstand und die fast völlige Farblosigkeit lassen Formel X als wahrscheinlich erscheinen.



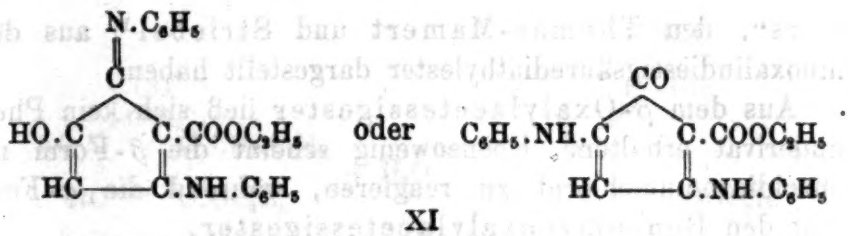
X

Jedenfalls kann ein Phenylosazon mit benachbarter Stellung der Phenylhydrazonreste nicht vorliegen, das ja stark gelb sein müßte. Die in Formel X angenommene Enolstruktur ist wahrscheinlicher wegen der tiefroten Eisenchloridreaktion in alkoholischer Lösung und wegen der momentanen Ausfällung eines Kaliumsalzes durch eine Kaliumäthylatlösung. Charakteristisch ist das Verhalten zu Methylalkohol, der sich an die Verbindung anzulagern scheint. Besonders schön läßt sich die Erscheinung unter dem Mikroskop beobachten, wo man aus den Krystallblättchen bei Berührung mit Methylalkohol haarfeine Nädelchen herauswachsen sieht.

Ein drittes Molekül Phenylhydrazin scheint nicht mehr zur Reaktion zu bringen zu sein. Dagegen kann eine zweite isomere Form des beschriebenen Diphenylhydrazons erhalten werden, wenn man längere Zeit in Lösungsmitteln wie Toluol, Xylol oder Eisessig kocht. Die neue Verbindung ist durch eine starke, grünlichgelbe Farbe sowie durch den Mangel jener Methylalkoholreaktion von der ersten Form verschieden, während sie im übrigen ein ähnliches Verhalten zeigt. Durch Kaliumäthylatlösung wird, wenn auch in geringerer Menge, die erwähnte Kaliumverbindung der ersten Form gefällt, aus der dann durch Ansäuern diese letztere zurückerhalten wird. Diese Isomerie der Diphenylhydrazone durch bestimmte Formeln auszudrücken, reichen die bisherigen Beobachtungen nicht aus. Vielleicht ist das zweite Diphenylhydrazon eine Ketoform.

Auffallenderweise gibt die β-Form des Oxalylacetessigesters mit Phenylhydrazin keine der obigen Verbindungen, sondern ein tiefrotes, schwer lösliches Derivat, das mit dem Monophenylhydrazon der α-Form isomer ist.

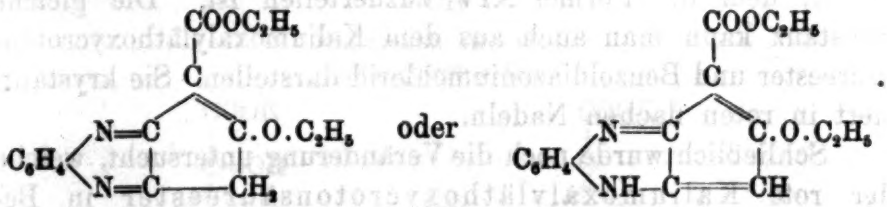
Anilin gibt mit dem α- und β-Oxalylacetessigester keine gut isolierbaren Produkte, dagegen konnte durch Einwirkung von essigsaurem Anilin auf den roten Kaliumoxalyläthoxycrotonsäureester unter Abspaltung von Wasser und Alkohol ein dunkelrotes Dianilid des Oxalylacetessigesters dargestellt werden. Die intensive Farbe spricht für ein Ringsystem, wie in der roten Kaliumverbindung, die Verdrängung der Äthoxygruppe für die Besetzung der Stelle 2 des Cyclopentadienringes. So ergibt sich als naheliegend, wenn auch noch nicht als bewiesen, eine der Formeln XI für das Dianilid:



XI

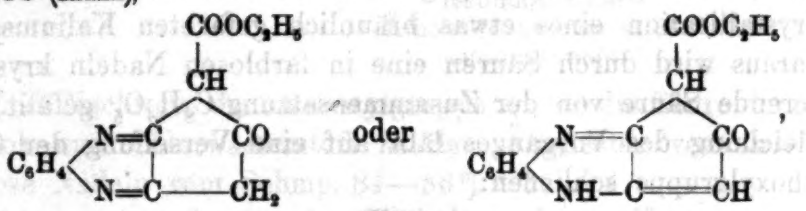
Dianilid des Oxalylacetessigesters

Läßt man an Stelle von 2 Mol. Anilin 1 Mol. Orthophenylendiamin auf den roten Kaliumoxalyläthoxycrotonsäureester in ähnlicher Weise einwirken, so bleibt die Äthoxygruppe erhalten, und es entsteht das Phenazin des Oxalyläthoxycrotonsäureesters (XII):



XII

Die Substanz krystallisiert in gelbroten Nadeln. Beim Kochen mit 50 prozent. Essigsäure wird die Äthylgruppe abgespalten und man erhält das Phenazin des Oxalylacetessigesters (XIII),

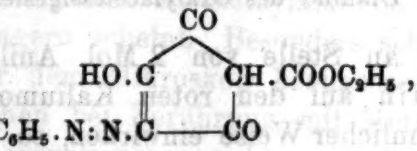


XIII

welches gelbe Krystalle bildet. Die Lösungen sind durch starke, hellblaugrüne Fluorescenz ausgezeichnet. Vielleicht deutet diese Eigenschaft auf die zweite der beiden Formeln hin, welche einen Dihydrochinoxalinring enthält, dessen Derivate durch Fluorescenz ausgezeichnet sind. Dieses Phenazin des Oxalylacetessigesters ist, soweit die Beschreibung einen Vergleich zuläßt, identisch mit dem „Benzo-β-ketopentamethylen-azin-carbonsäureester“ oder dem „Phenazin des Cyclopentantrion-(2,4,5)-carbonsäure-

esters", den Thomas-Mamert und Striebel[1]) aus dem Chinoxalindiessigsäurediäthylester dargestellt haben.

Aus dem β-Oxalylacetessigester ließ sich kein Phenazinderivat erhalten. Ebensowenig scheint die β-Form mit Benzoldiazoniumchlorid zu reagieren, während die α-Form leicht den Benzolazooxalylacetessigester,



XIV

liefert, dem die Formel XIV zuzuerteilen ist. Die gleiche Substanz kann man auch aus dem Kaliumoxalyläthoxycrotonsäureester und Benzoldiazoniumchlorid darstellen. Sie krystallisiert in roten flachen Nadeln.

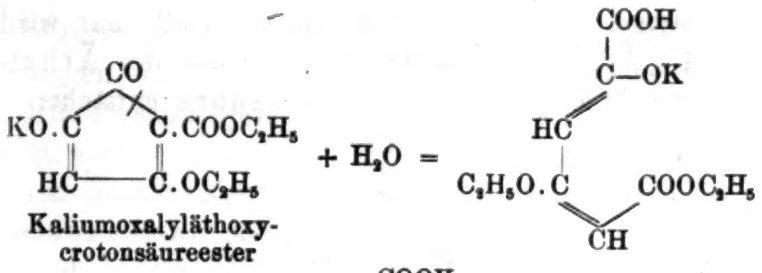
Schließlich wurde noch die Veränderung untersucht, welche der rote Kaliumoxalyläthoxycrotonsäureester in Berührung mit Wasser erleidet. Die frisch bereitete Lösung ist tiefrot, verliert aber diese Farbe beim Stehen und wird gelb. Rascher wurde diese Umwandlung durch Kochen mit der 30 fachen Menge gewöhnlichen (wasserhaltigen) Alkohols erreicht. Die gelbe Lösung gibt beim Abkühlen eine reichliche Krystallisation eines etwas bräunlich gefärbten Kaliumsalzes. Daraus wird durch Säuren eine in farblosen Nadeln krystallisierende Säure von der Zusammensetzung $C_8H_8O_5$ gefällt. Die Gleichung des Vorganges läßt auf eine Verseifung der Carbäthoxylgruppe schließen:

$$C_{10}H_{11}O_5K + H_2O = C_8H_7O_5K + C_2H_6O.$$

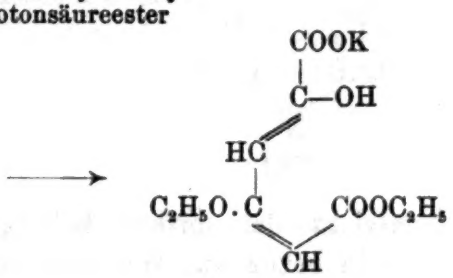
Die Farbänderung macht aber die Annahme einer gleichgleichzeitigen tiefgreifenden Umlagerung nötig. Das Verhalten der neuen Substanz deutet auf ein Pyronderivat (Formel XV). Der Vorgang läßt sich als eine Aufspaltung des Cyclopentanringes unter Wasseraufnahme und darauffolgende Ringschließung unter Alkoholabspaltung leicht erklären:

---

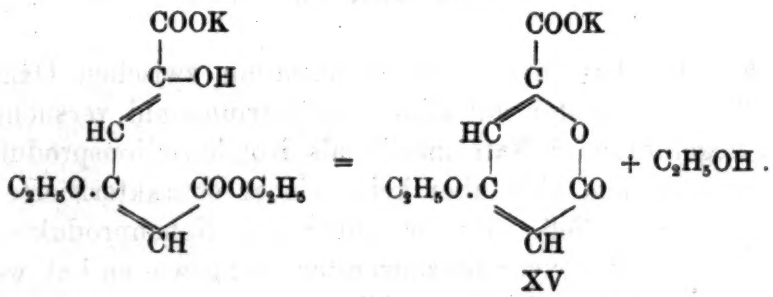
[1]) Bull. soc. chim. [3] 25, 718 (1901).



Kaliumoxalyläthoxy-crotonsäureester



Kaliumsalz der Oxal-äthoxycrotonsäure



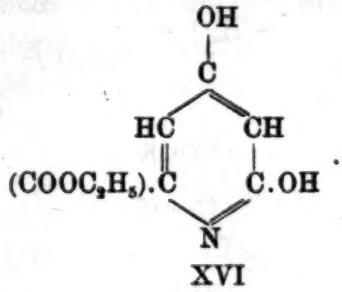
Kaliumsalz der Äthoxy-(4)-pyronon-(1,2)-carbonsäure-(6)

Zum Nachweis der Carboxylgruppe wurde die Säure durch Alkohol und Chlorwasserstoff in den Äthylester verwandelt (farblose Nadeln vom Schmp. 84—86°).

Sehr eigenartig ist das Verhalten dieses Esters gegen Kaliumäthylatlösung. Eine zuerst auftretende Gelbfärbung macht sehr schnell einem tiefen Purpurrot Platz und nach einigem Stehen ist die Lösung erfüllt von dem roten krystallinischen Kaliumoxalyläthoxycrotonsäureester. Es hat also (nach vorübergehender Aufspaltung des 6gliedrigen Ringes) eine Rückbildung des ursprünglichen Cyclopentanringes stattgefunden. Die Äthoxygruppe bleibt bei diesen Reaktionen erhalten.

Als Pyronderivat muß sich der Äthoxypyrononcarbonsäureester durch Ammoniak leicht in ein Pyridinderivat um-

wandeln lassen. Dies ist in der Tat der Fall, nur wird hier zugleich die Äthylgruppe abgestoßen, so daß der Äthylester einer Dioxy-(2,4)-pyridin-6-carbonsäure entsteht:



XVI

Die Verbindung gleicht den bisher bekannten Dioxypyridincarbonsäureestern in bezug auf Wasserlöslichkeit, neutrale Reaktion und Schmelzpunkt, der bei diesen in der Nähe von 200° liegt. Der obige Ester schmilzt bei 198—200°.

Feist[1]) hat eine Esterkondensation zwischen Oxalester und Tetrolsäureester mit Hilfe von Natriumamid versucht und ein „ziegelbraunes" Natriumsalz als Kondensationsprodukt erhalten, aus dem sich aber keine sicher charakterisierte Substanz isolieren ließ. Da er unter den Nebenprodukten der Reaktion den Äthoxycrotonsäureester nachgewiesen hat, welcher sich durch Anlagerung von Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat an den Tetrolsäureester bilden kann, so vermuteten wir, daß das ziegelbraune Produkt unreiner Natriumoxalyläthoxycrotonsäureester sein könnte. Wir haben aber bei einer Nachuntersuchung mit den Substanzen ebenso wenig anfangen können, wie Feist. Dagegen erhielten wir bei einer geringen Änderung des Verfahrens leicht den roten Kaliumoxalyläthoxycrotonsäureester. Es wurde zu diesem Zwecke Tetrolsäureester zunächst einige Zeit in einer alkoholisch-ätherischen Kaliumäthylatlösung stehen gelassen, wobei sich offenbar Alkohol addiert und der Äthoxycrotonsäureester entsteht. Als dann Oxalester zu der Mischung gegeben wurde, bildete sich in reichlicher Menge das beschriebene purpurrote Kaliumsalz, das sich besonders leicht durch Überführung in die tiefrote Dianilinverbindung identifizieren läßt. Es ist da-

---

[1]) Ann. Chem. 345, 109 (1906).

durch wahrscheinlich, daß die lebhaft gefärbten Natriumverbindungen aus Tetrolsäureester, welche Feist beschreibt, durch Kondensationsprodukte des Äthoxycrotonsäureesters verunreinigt sind.

Auch durch Kondensation von Oxalester mit Amidocrotonsäureester konnten wir farbige Produkte erhalten, doch wird hier zunächst die Amidogruppe durch den Oxalsäurerest substituiert, ehe die Esterkondensation eintritt. Über die Fortführung dieser Versuche wird später berichtet werden.

Beschreibung der Versuche.

Der Äthoxycrotonsäureester wurde nach dem Verfahren von Claisen[1]) dargestellt. Es erwies sich als vorteilhaft, das Reaktionsgemisch aus Acetessigester, Orthoameisensäureester und Acetylchlorid nicht gleich vollständig zu fraktionieren, sondern den auf dem Wasserbad von den flüchtigen Substanzen befreiten Rückstand in Äther aufzunehmen und mit Natronlauge zu schütteln, bis eine Probe der ätherischen Lösung keine Eisenchloridreaktion mehr zeigt. Der unveränderte Acetessigester ist dann entfernt. Die Ätherlösung wird mit etwas verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, über wasserfreiem Kaliumcarbonat getrocknet und destilliert. Das zum größten Teil zwischen 190 und 200° Übergehende ist fast reiner Äthoxycrotonsäureester, der beim Abkühlen leicht erstarrt. Es ist zweckmäßig, nicht zu große Mengen auf einmal zu verarbeiten. Aus 45 g Acetessigester konnten so durchschnittlich 25 g Äthoxycrotonsäureester erhalten werden.

Kaliumverbindung des Oxalyläthoxycrotonsäureesters (Formel I).

15,6 g von der Kruste befreites Kalium[2]) werden unter 100 ccm absolutem Äther mit 55 g ganz wasserfreien Alkohols durch leichtes Erwärmen am Rückflußkühler in Lösung gebracht. Nach dem Abkühlen setzt man 30 g reinen Oxalsäureäthylester hinzu, läßt etwa $^1/_4$ Stunde lang stehen und versetzt

[1]) Ber. 26, 2731 (1893).
[2]) Vgl. Ber. 46, 3398 Anm. (1913).

dann mit einer Lösung von 32 g Äthoxycrotonsäureester in 100 ccm absolutem Äther. In wenigen Minuten nimmt die Flüssigkeit eine intensive, dunkelrote Farbe an und erstarrt allmählich zu einer gallertigen Masse. In einigen Tagen verwandelt sich diese in ein krystallinisches Pulver. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt über 90% der berechneten Menge. Die völlige Reinigung ist mühsam. Man kann kleine Mengen aus viel ganz absolutem Alkohol (1 g aus 1 Liter) umkrystallisieren und erhält so mikroskopisch kleine, rote, büschelig gruppierte Nädelchen, die beim Erhitzen auf 240° unter Zersetzung schmelzen. Die Farbe des Krystallpulvers ist ein stumpfes Dunkelpurpurrot.

0,1681 g gaben 0,2948 g CO_2 und 0,0700 g H_2O.
0,6714 g gaben 0,2316 g K_2SO_4.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_5K$:		Gefunden:
C	48,0	47,8 %
H	4,4	4,6 „
K	15,6	15,5 „ .

Die wäßrige Lösung gibt mit Salzlösungen von Calcium, Barium, Silber rote Niederschläge. Bei längerem Stehen der Lösung, schneller beim Erwärmen und ebenso beim Kochen des Salzes mit wasserhaltigem Alkohol tritt Entfärbung ein, deren Ursache der Übergang in ein farbloses (Pyron-)Produkt ist. Beim Kochen mit überschüssiger verdünnter Lauge wird Oxalsäure abgespalten.

Die der Kaliumverbindung zugrunde liegende Verbindung $C_{10}H_{12}O_5$ konnte nicht isoliert werden. Beim Ansäuern der kalt bereiteten wäßrigen Lösung mit ungefähr der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure bleibt die tief gelbrote Flüssigkeit klar und gibt an Äther nur eine sehr kleine Menge einer gelblichen festen Substanz ab. Dagegen ließ sich nach einem anderen Verfahren eine Verbindung $C_8H_8O_5$ erhalten, die wir als

Oxalylacetessigester (Formel IV)

bezeichnen. Diese Substanz kann in zwei Formen auftreten, die anscheinend ein Desmotropenpaar bilden. Die *α*-Form wird am besten gewonnen, indem man die fein zerriebene rote Kaliumverbindung im Rohzustande mit der vierfachen Menge absoluten Äthers übergießt und dazu unter Kühlung 2 Äqui-

valente (1 Mol.) in Äther gelöste konzentrierte Schwefelsäure hinzugibt. Man schüttelt nun, bis keine roten Teilchen mehr zu sehen sind. Der gelbe Zersetzungsrückstand besteht aus Kaliumbisulfat und dem α-Oxalylacetessigester; die Ätherlösung enthält nur wenig von dem letzteren. Der feste Rückstand wird zweimal mit siedendem Aceton (etwa dem Vierfachen der angewendeten Kaliumverbindung) ausgezogen. Beim Abkühlen krystallisiert der α-Ester aus, von dem etwa 50—60% der theoretischen Menge erhalten wurden. Er bildet fast farblose, etwas gelbliche Nädelchen, die unscharf zwischen 145 und 150° unter gleichzeitiger Zersetzung schmelzen.

0,1630 g gaben 0,3113 g CO_2 und 0,0624 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_8O_5$:		Gefunden:
C	52,2	52,1 %
H	4,4	4,3 „ .

Molekulargewicht.

I. 0,2924 g gaben in 20 g Naphtalin: Gefrierpunktserniedr. 0,502°.
II. 0,8473 g gaben in 20 g Naphtalin: Gefrierpunktserniedr. 1,498°.

	Berechnet für $C_8H_8O_5$:	Gefunden: I.	II.
M	184	201	195.

In Äther und Ligroin ist die Verbindung nur wenig, in Alkohol, Aceton, Eisessig in der Wärme leicht löslich. Von kaltem Wasser wird sie reichlich und mit saurer Reaktion aufgenommen. Beim Kochen nimmt die wäßrige Lösung eine tiefgelbe Farbe an und enthält dann die β-Form. In der alkoholischen Lösung ruft Eisenchlorid eine intensiv gelbrote Färbung hervor. In Soda und Laugen löst sich der Ester sehr leicht (in ersterer unter Kohlendioxydentwicklung) mit rotgelber Farbe, die in der Wärme rot wird, beim Abkühlen aber die alte Farbe wieder annimmt. Kaliumäthylat fällt aus der alkoholischen Lösung einen gelben, amorphen Niederschlag, der sich mit weiterem Äthylat nicht verändert. Versetzt man die Eisessiglösung mit etwas konzentrierter Schwefelsäure und einem Tropfen Thiophen, so beobachtet man eine erst grüne, dann tiefblaue Farbe (Laubenheimersche Reaktion). Durch Behandeln mit Alkohol und Chlorwasserstoff wurde eine Veränderung (Esterbildung) nicht erreicht. Auch mit Benzoyl-

chlorid und Phenylisocyanat wurden keine faßbaren Produkte erhalten.

Die β-Form (vgl. Formel II) wurde zuerst in folgender Weise erhalten: 40 g der roten ursprünglichen Kaliumverbindung wurden in 200 ccm kaltem Wasser gelöst und mit 50 ccm 25 prozent. Schwefelsäure angesäuert. Die gelbrote Flüssigkeit wurde hierauf mit so viel fester Soda versetzt, bis die Farbe nach Dunkelrot umgeschlagen war, und dann viel 25 prozent. Schwefelsäure zum zweiten Male hinzugegeben. Beim Stehen schied sich die gelbe β-Form in einer Menge von etwa 15 g aus. Dieses Verhalten erklärt sich sowohl so, daß beim ersten Ansäuern die α-Form entsteht (unter Abspaltung der Äthylgruppe), die dann bei der Überführung in das Natriumsalz durch die Soda eine Umlagerung erfährt. Aus dem neuen in Lösung befindlichen Natriumsalz fällt dann die β-Form aus, wozu nach unserer Beobachtung immer ein größerer Überschuß von Schwefelsäure nötig ist. Dementsprechend kann man auch die reine α-Form in Soda lösen und mit viel Schwefelsäure versetzen. Endlich gelingt die Umlagerung auch ohne Alkali, wenn man die α-Form in wäßriger Lösung kurz aufkocht und nach dem Abkühlen Schwefelsäure hinzufügt. Auch wenn man die β-Form in Wasser löst, so scheidet die rotbraune Lösung erst wieder Krystalle ab, wenn man einen starken Überschuß von verdünnter Schwefel- oder Salzsäure hinzusetzt. In allen Fällen erhält man die β-Form als schön gelben Niederschlag. In kleinen Mengen von wenigen Gramm läßt sie sich aus Essigester umkrystallisieren, wobei man am besten so verfährt, daß man die Probe mit siedendem Essigester übergießt, ohne die vollständige Lösung abzuwarten, rasch filtriert und stark kühlt. Es krystallisieren dann mikroskopisch kleine, gelbe, längliche Blättchen, die unter Zersetzung bei 105—110° schmelzen.

I. 0,1681 g gaben 0,3205 g CO_2 und 0,0641 g H_2O.
II. 0,1797 g gaben 0,3408 g CO_2 und 0,0686 g H_2O.
III. 0,1891 g gaben 0,2613 g CO_2 und 0,0516 g H_2O.

	Berechnet für $C_8H_8O_5$:	Gefunden: I.	II.	III.
C	52,2	52,0	51,7	51,3 %
H	4,4	4,3	4,3	4,2 „ .

Eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ergab einen etwas zu niedrigen Wert.

In den organischen Lösungsmitteln ist die Substanz weniger löslich als ihr Isomeres. In Wasser löst sie sich leicht, namentlich in der Wärme, mit tief bräunlichgelber Farbe. Die verdünnte Lösung reagiert nicht oder kaum merklich sauer. Eisenchloridreaktion ist nur undeutlich vorhanden; die Lösung wird etwas dunkler rotbraun. In der Eisessiglösung wird durch konzentrierte Schwefelsäure und eine Spur Thiophen eine rote Färbung hervorgerufen, die bei längerem Stehen in Blau übergeht. Von wäßrigem Natriumcarbonat wird die β-Form nur langsam gelöst; beim Kochen nimmt die Flüssigkeit eine tiefrote Farbe an, die beim Erkalten wieder verblaßt, gerade wie es die alkalischen Lösungen der α-Form auch tun. Laugen lösen schon in der Kälte mit roter Farbe, doch ist hierzu mehr als 1 Mol. Alkalihydroxyd nötig, wie folgender Versuch beweist:

Eine sehr verdünnte wäßrige Lösung der β-Form wurde mit n/100-Kalilauge versetzt. Die anfänglich gelbe Farbe ging in Rot über, sowie 1 Mol. Kaliumhydroxyd zugesetzt war. Der Umschlag war selbst bei dieser großen Verdünnung noch ziemlich scharf. Weitere Zugabe von Kalilauge vertiefte die rote Farbe, doch wurde das Maximum der Färbung nur mit stärkerer Lauge erreicht.

Es geht aus diesem Versuch hervor, daß die Monokaliumverbindung, die aus der β-Form entsteht, gelb und erst die Dikaliumverbindung (Formel VI) rot ist. Letztere wird in stark verdünnten Lösungen teilweise hydrolytisch gespalten. In absolut alkoholischer Lösung gibt Kaliumäthylatlösung zuerst einen gelben amorphen Niederschlag, der sich bei weiterem Zusatz (im Unterschied von der α-Form) tief dunkelrot färbt. Das rote Salz zersetzt sich bald.

Die β-Form ist in der Wärme unbeständig. Beim Kochen mit Lösungsmitteln, wie Eisessig oder Essigester, entsteht eine in glänzenden, etwas bräunlich gefärbten Blättchen krystallisierende Substanz, die bei etwa 220° sich zersetzt, ohne zu schmelzen. Sie ist in Alkohol sehr schwer, in verdünnten Alkalien mit rotbrauner Farbe löslich. Eine Analyse gab 58,0% C und 3,0% H. Eine weitere Untersuchung ist nicht erfolgt.

Abnorme Salze des Oxalylacetessigesters.

Kaliumsalz, $C_{16}H_{13}O_9K$.

1 g der α- oder der β-Form wurden in 100 ccm gewöhnlichen Alkohols gelöst und die einem halben Molekül Kaliumhydroxyd entsprechende Menge alkoholischer Kalilauge hinzugegeben. Der zunächst ausgeschiedene flockige Niederschlag ging durch kurzes Erwärmen in Lösung. Beim Erkalten schieden sich gelbe, büschelig angeordnete Nädelchen aus, deren Menge beim Eindampfen der Mutterlauge noch vermehrt wurde.

0,1907 g gaben 0,3432 g CO_2 und 0,0618 g H_2O.
0,3325 g gaben 0,0728 g K_2SO_4.

Berechnet für $C_{16}H_{13}O_9K$:		Gefunden:
C	49,4	49,1 %
H	3,3	3,6 „
K	10,1	9,8 „ .

Nach Zufügen eines weiteren halben Moleküls Kalilauge zu der verdünnten wäßrigen Lösung dieses Salzes schlägt die anfangs gelbe Farbe in Rot um, wie bei dem oben beschriebenen Versuch. Wenn man es mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure in wäßriger Lösung oder unter Äther mit der berechneten Menge fast konzentrierter Schwefelsäure zersetzt, so erhält man die β-Form des Oxalylacetessigesters zurück.

Ammoniumsalz, $C_{16}H_{13}O_9.NH_4$.

Zu der alkoholischen Lösung der β-Form wurde alkoholisches Ammoniak tropfenweise zugegeben, solange sich ein gelber krystallinischer Niederschlag ausschied. Dieser krystallisiert aus heißem Alkohol in goldgelben, verfilzten dünnen Nädelchen, die in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich sind.

0,1649 g gaben 0,3135 g CO_2 und 0,0744 g H_2O.
0,1842 g gaben 6,6 ccm N bei 18° und 728 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{17}O_9N$:		Gefunden:
C	52,3	51,9 %
H	4,7	5,0 „
N	3,8	4,0 „ .

Aus der α-Form wurde bei gleicher Behandlung eine gelbbraune zersetzliche Masse erhalten.

Normales Pyridinsalz der α-Form des Oxalylacetessigesters, $C_8H_8O_5.C_5H_5N$.

Eine Lösung der α-Form in feuchtem Essigester wurde mit etwas mehr als der für ein Molekül berechneten Menge Pyridin versetzt. Es krystallisieren gelblichweiße Nadeln vom Schmp. 55° aus. In diesem Zustande enthält das Salz 3 Mol. Krystallwasser, die im evakuierten Exsiccator verflüchtigt werden.

0,3042 g Substanz gaben 0,0519 g Gewichtsverlust.

Berechnet für $C_{13}H_{13}O_5N + 3H_2O$:		Gefunden:
H_2O	17,0	17,1 %.

Das wasserfreie Salz schmilzt bei etwa 98°.

0,1842 g gaben 0,3996 g CO_2 und 0,0857 g H_2O.
0,1616 g gaben 8,0 ccm N bei 17° und 731 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{13}O_5N$:		Gefunden:
C	59,3	59,2 %
H	4,9	5,2 „
N	5,3	5,6 „ .

Die Substanz ist in Wasser und Alkohol leicht, in Benzol schwer, in Äther fast unlöslich. Wird die wäßrige Lösung mit einem Überschuß verdünnter Schwefelsäure angesäuert, so entsteht kein Niederschlag. Unter Äther mit der berechneten Menge konzentrierter Schwefelsäure zersetzt, liefert sie die α-Form zurück. Mit o-Phenylendiamin und Phenylhydrazin erhält man dieselben Produkte wie aus der α-Form selbst.

Beim Erhitzen tritt der Geruch nach Pyridin auf. Beim Liegen an der Luft zersetzt sich die Substanz langsam. Beim Kochen in Alkohol scheidet sich nach einiger Zeit das

Pyridinsalz, $C_{16}H_{14}O_9.C_5H_5N$,

als orangeroter Niederschlag ab. Es entsteht auch unmittelbar aus der α-Form, wenn man diese mit Alkohol und Pyridin einige Zeit kocht. Am glattesten erhält man es aber aus der β-Form, wenn man diese mit der einem halben Molekül entsprechenden Menge Pyridin in Aceton kurz aufkocht. Aus Methylalkohol krystallisiert es in orangeroten kleinen Prismen. Beim Erhitzen zersetzt sich die Substanz, ohne vorher zu schmelzen.

0,1941 g gaben 0,4145 g CO_2 und 0,0791 g H_2O.
0,1757 g gaben 5,3 ccm N bei 18° und 730 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{19}O_9N$:		Gefunden:
C	58,7	58,3 %
H	4,4	4,6 „
N	3,3	3,4 „ .

In warmem Wasser ist sie ziemlich leicht, in Alkohol nicht sehr leicht löslich. Durch Zersetzung der wäßrigen Lösung mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure erhält man die β-Form des Oxalylacetessigesters.

Monophenylhydrazon des α-Oxalylacetessigesters (Formel VII).

2 g der α-Form des Oxalylacetessigesters wurden in Benzol heiß gelöst und zu der noch lauwarmen Lösung 1,2 g Phenylhydrazin in Benzollösung langsam hinzugegeben. Es fiel ein gelber feinkrystallinischer Niederschlag aus, der das Phenylhydrazon ist. Aus Methylalkohol krystallisiert es in kleinen, gelben Täfelchen, die unter Braunfärbung und Zersetzung bei 184—186° schmelzen.

0,1607 g gaben 0,3591 g CO_2 und 0,0766 g H_2O.
0,1713 g gaben 16,0 ccm N bei 16° und 730 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_4N_2$:		Gefunden:
C	61,3	60,9 %
H	5,1	5,3 „
N	10,2	10,4 „ .

In Wasser, Äther, Ligroin ist es schwer, in warmem Alkohol und Benzol ziemlich löslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelbroter Farbe, die auf Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung oder einer Spur festen Kaliumbichromats in ein tiefes Grün übergeht. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid nicht.

Pyrazolon aus α-Oxalylacetessigester (Formel IX).

Das Monophenylhydrazon wurde kurze Zeit mit Eisessig gekocht. Aus der erkalteten Flüssigkeit schied sich auf Wasserzusatz zuerst eine braune, amorphe Masse, danach ein bräunlichgelber, krystallinischer Niederschlag ab. Zur Reinigung

wurde der letztere in verdünnter Lauge gelöst, mit Schwefelsäure wieder ausgefällt, wobei man von zuerst sich ausscheidenden roten Flocken abfiltriert, ehe man mit dem Säurezusatz fortfährt. Durch Wiederholung dieses Verfahrens wurde eine reine Substanz in Form kleiner, gelber, sternförmig gruppierter Kryställchen erhalten, die sich bei ungefähr 190° ohne scharfen Schmelzpunkt zersetzten.

0,1340 g gaben 0,3103 g CO_2 und 0,0461 g H_2O.
0,1309 g gaben 14,7 ccm N bei 20° und 731 mm.

Berechnet für $C_{12}H_8O_3N_2$:		Gefunden:
C	63,1	63,2 %
H	3,5	3,8 „
N	12,4	12,5 „ .

In warmem Alkohol ist die Substanz ziemlich schwer, in Eisessig leichter löslich. Mit konzentrierter Schwefelsäure und einer Spur Eisenchlorid oder Kaliumbichromat erhält man eine schön blaue Färbung.

Einwirkung von 2 Mol. Phenylhydrazin auf den α-Oxalylacetessigester.

Additionsprodukt.

Gibt man die heiße Benzollösung von 1,8 g α-Oxalylacetessigester zu einer eben solchen von 2,1 g Phenylhydrazin, so scheidet sich ein hellgelber Niederschlag ab. Derselbe entsteht auch, wenn man das oben beschriebene Monophenylhydrazon in gleicher Weise mit der molekularen Menge Phenylhydrazin behandelt. Durch vorsichtiges Umkrystallisieren von kleinen Mengen aus Essigester (unter Vermeidung längerer Erwärmung) erhält man mikroskopisch kleine hellgelbe Nädelchen, die sich als ein Additionsprodukt von 1 Mol. Phenylhydrazin an das Monophenylhydrazon erweisen.

0,1499 g gaben 0,3430 g CO_2 und 0,0783 g H_2O.
0,1950 g gaben 25,6 ccm N bei 19° und 738 mm.

Berechnet für $C_{30}H_{22}O_4N_4$:		Gefunden:
C	62,8	62,4 %
H	5,7	5,8 „
N	14,7	14,9 „ .

Die Substanz schmilzt bei ungefähr 148° unter Zersetzung. Zum Unterschied von dem Monophenylhydrazon ist sie in heißem Wasser ziemlich löslich und läßt sich daraus unverändert umkrystallisieren. Mit konzentrierter Schwefelsäure und einer Spur Eisenchloridlösung oder Kaliumbichromat zeigt sie dieselbe tiefe Grünfärbung wie das Monophenylhydrazon. Durch Erwärmen mit alkoholischer Kaliumäthylatlösung wird das addierte Phenylhydrazin abgespalten: Es entsteht ein krystallinisches Kaliumsalz, aus dem man mit Methylalkohol und Salzsäure das Phenylhydrazon mit dem Schmp. 184—186° abscheiden kann.

Erste Form des Diphenylhydrazons des α-Oxalylacetessigesters (Formel X). Das eben beschriebene Additionsprodukt geht beim Kochen der Essigester- oder noch rascher der methylalkoholischen Lösung in ein „Dihydrazon" über. Zur Darstellung dieser Substanz kann man bequemer von dem ursprünglichen, bei der Einwirkung von Oxalester auf Äthoxycrotonsäureester erhaltenen roten Kaliumsalz ausgehen.

10 g davon wurden in 300 ccm kaltem Wasser gelöst und allmählich in eine Lösung von 8,6 g (= 2 Mol.) Phenylhydrazin in 100 ccm 15 prozent. Essigsäure eingetragen. Es entsteht ein gelber Niederschlag in reichlicher Menge. Man reinigt ihn durch aufeinanderfolgendes Umkrystallisieren aus Methylalkohol und dann aus Aceton. Aus ersterem scheiden sich beim Abkühlen fast farblose fadendünne, verfilzte Krystallnädelchen ab, die, rasch erhitzt oder in ein vorerhitztes Bad getaucht, zunächst zwischen 170° und 180° schmelzen, dann wieder erstarren, um sich bei etwa 200° zum zweitenmal unter Gasentwicklung und Zersetzung zu verflüssigen.

Aus Aceton krystallisieren fast farblose, leicht bräunlich gefärbte Blättchen von rhombischem Umriß, die gleich bei 198—202° unter Zersetzung schmelzen. Berührt man diese unter dem Mikroskop mit Methylalkohol, so sieht man überall die haarfeinen gebogenen Nädelchen der aus Methylalkohol krystallisierenden Form hervorwachsen. Das Verhalten beim Erhitzen scheint dafür zu sprechen, daß die haarfeinen Kryställchen aus einem Additionsprodukt von Methylalkohol bestehen. Die Erscheinung ist so charakteristisch, daß man sie zum Nachweis der Verbindung benutzen kann.

I. 0,1646 g gaben 0,3959 g CO_2 und 0,0857 g H_2O.
0,1624 g gaben 22,8 ccm N bei 20° und 730 mm.
II. 0,1515 g gaben 20,8 ccm N bei 18° und 731 mm.

	Berechnet für $C_{20}H_{20}O_3N_4$:	Gefunden: I.	II.
C	65,9	65,6	— %
H	5,5	5,8	— „
N	15,4	15,7	15,5 „ .

Die alkoholische Lösung der Substanz färbt sich mit Eisenchlorid tiefrot. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit rotgelber Farbe, die auf Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung oder einer Spur Kaliumbichromat in Tiefblau umschlägt. Mit alkoholischer Kaliumäthylatlösung entsteht ein voluminöser gelber Niederschlag einer Kaliumverbindung. Diese geht in Methylalkohol durch Salzsäure in die oben erwähnten haarfeinen Nädelchen der freien Verbindung über.

Zweite Form des Diphenylhydrazons des α-Oxalylacetessigesters. Eine isomere Umlagerung des Diphenylhydrazons tritt bei längerem Kochen in höher siedenden Lösungsmitteln, wie Eisessig oder Xylol, ein, auffallenderweise aber nicht beim Erhitzen für sich. In einer Probe, die einige Zeit auf 180—190° erhitzt worden war, war ein Teil der Substanz zersetzt, ein Teil unverändert, wie sich beim Übergießen mit Methylalkohol zeigte. Es entstanden dabei die charakteristischen haarfeinen Kryställchen. Eine andere Probe wurde in Xylol gelöst und $^1/_2$ Stunde lang gekocht. Auf Zusatz von Petroläther schied sich die isomere Verbindung ab. Sie wurde in Chloroform gelöst und von einem flockigen Niederschlag, der auf Zusatz von wenig Petroläther ausfiel, abfiltriert. Weiterer Petrolätherzusatz brachte dann die neue Substanz in Form stark farbiger, grünlichgelber Nadeln zur Krystallisation. Aus Alkohol krystallisiert sie in Täfelchen vom Schmp. 198—200°.

0,1600 g gaben 0,3844 g CO_2 und 0,0772 g H_2O.
0,1827 g gaben 15,1 ccm N bei 17° und 732 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{20}O_3N_2$:		Gefunden:
C	65,9	65,5 %
H	5,5	5,4 „
N	15,4	15,3 „ .

Wie der Schmelzpunkt, so stimmt auch das Verhalten gegen Eisenchlorid, gegen konzentrierte Schwefelsäure und

Eisenchlorid oder Kaliumbichromat (Blaufärbung) mit dem Verhalten der ersten Form überein. Auch die Löslichkeit der beiden Formen ist nicht wesentlich verschieden: Unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in kalten Alkohol und Aceton, leichter in den heißen Flüssigkeiten, leicht löslich in heißem Xylol und Eisessig. Von Chloroform wird diese anscheinend etwas reichlicher aufgenommen als die erste Form. Mit Methylalkohol tritt die charakteristische Erscheinung der Bildung feiner Nädelchen nicht ein, wodurch die beiden Formen sich unterscheiden. Erst nach längerem Kochen mit Methylalkohol geht ein Teil der Substanz wieder in die erste Form über, die dann beim Abkühlen in Form jener haarfeinen Nädelchen neben unveränderten Krystallen der zweiten Form erscheint. Durch Kaliumäthylat in konzentrierter alkoholischer Lösung wird das gleiche Kaliumsalz gebildet wie bei der ersten Form, nur in geringerer Menge; beim Ansäuern fällt dann diese letztere aus. Damit ist ein Übergang der zweiten in die erste Form festgestellt. Eine Pyrazolonbildung ist bei diesen Diphenylhydrazonen nicht beobachtet worden. Ebensowenig konnten bisher 3 Mol. Phenylhydrazin mit dem Oxalylacetessigester vereinigt werden.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf den β-Oxalylacetessigester.

Die alkoholische Lösung der β-Form des Oxalylacetessigesters wird mit der auf 1 Mol. berechneten Menge Phenylhydrazin kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Nach einigem Stehen krystallisieren in guter Ausbeute mikroskopisch kleine, dunkelrote Stäbchen einer in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslichen Substanz, die von Säuren und Alkalien kaum verändert wird.

0,1778 g gaben 0,3992 g CO_2 und 0,0817 g H_2O.
0,1431 g gaben 13,5 ccm N bei 23° und 735 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_4N_2$:		Gefunden:
C	61,3	61,3 %
H	5,1	5,1 „
N	10,2	10,5 „ .

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich dieses rote Phenylhydrazon mit gelber Farbe, die auf Zusatz einer Spur Eisenchloridlösung schmutzig braun wird.

Dianilid des Oxalylacetessigesters (Formel XI).

Diese Verbindung konnte nur aus dem ursprünglichen roten Kaliumsalz des Oxalyläthoxycrotonsäureesters erhalten werden und ist zur Identifizierung desselben geeignet. Man versetzt die wäßrige Lösung des Kaliumsalzes mit einer Lösung der zweifach molekularen Menge von Anilin in Essigsäure. Der in reichlicher Menge ausfallende rote Niederschlag krystallisiert aus Alkohol in schönen, langgestreckten, schiefwinkligen, stark glänzenden Blättchen von dunkel rubinroter Farbe.

0,1716 g gaben 0,4498 g CO_2 und 0,0828 g H_2O.
0,1817 g gaben 14,0 ccm N bei 19° und 737 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{18}O_3N_2$:		Gefunden:
C	71,8	71,5 %
H	5,4	5,4 „
N	8,4	8,7 „ .

In Wasser, Äther, Petroläther ist die Substanz nicht, in heißem Alkohol und Benzol ziemlich gut löslich. Die Lösungen sind sehr intensiv purpurfarbig. Die Analyse ergibt, daß wie beim Ansäuern der roten Kaliumverbindung, so auch bei der Einwirkung von essigsaurem Anilin die Äthylgruppe des Oxalyläthoxycrotonsäureester abgespalten wird. Mit Monomethylanilin wurde kein analoges Derivat erhalten.

Phenazin des Oxalyläthoxycrotonsäureesters (Formel XII).

Versetzt man gleichmolekulare wäßrige Lösungen der roten Kaliumverbindung und von Orthophenylendiaminchlorhydrat mit Natriumacetat, so entsteht gleichfalls ein roter Niederschlag, der durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Aceton in Form gelbroter Nädelchen erhalten wird. Bei 183—185° schmelzen sie unter Zersetzung.

0,1490 g gaben 0,3680 g CO_2 und 0,0805 g H_2O.
0,1698 g gaben 15,2 ccm N bei 19° und 727 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_3N_2$:		Gefunden:
C	67,6	67,4 %
H	5,7	6,0 „
N	9,9	10,0 „ .

Die Substanz ist in Wasser, Äther und Petroläther unlöslich, in Alkohol, Benzol und Aceton beim Sieden nicht sehr leicht, in heißem Eisessig reichlicher löslich. In konzentrierter Schwefelsäure ist sie mit gelbroter Farbe leicht löslich. Die Äthoxygruppe des Oxalyläthoxycrotonsäureesters ist in diesem Derivat erhalten geblieben und wird erst beim Kochen mit etwa 50 prozent. Essigsäure unter Abspaltung des Äthyls verändert. Dabei entsteht das Phenazin des Oxalylacetessigesters, das auch direkt aus dem Oxalylacetessigester erhalten werden kann.

Phenazin des Oxalylacetessigesters. (Benzo-β-ketopentamethylenazincarbonsäureester.) [Äthylester des Phenazins der Cyclopentantrion-(2,4,5)-carbonsäure(1)] (Formel XIII).

Alkoholische Lösungen äquivalenter Mengen von α-Oxalylacetessigester und Orthophenylendiamin geben vermischt nach kurzer Zeit eine Krystallisation gelber, langer, flacher, rechteckig abgestutzter Nädelchen, die sich ohne zu schmelzen zwischen 210 und 220° zersetzen. Aus Chloroform krystallisieren haarfeine, büschelig gruppierte Nädelchen, aus Benzol werden sie größer.

0,1722 g gaben 0,4123 g CO_2 und 0,7650 g H_2O.
0,1601 g gaben 15,6 ccm N bei 19° und 732 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_3N_2$:		Gefunden:
C	65,6	65,3 %
H	4,7	5,0 „
N	10,9	10,9 „ .

Die Substanz ist in den organischen Lösungsmitteln meist schwer löslich. Die Lösungen in Alkohol, Benzol, Chloroform zeigen eine schöne hell blaugrüne Fluorescenz. Konzentrierte Salzsäure löst mit dunkelgelber Farbe, auf Wasserzusatz fällt die Verbindung in gelben Flocken wieder aus, nach dem Aufkochen nicht mehr.

Benzolazooxalylacetessigester (Formel XIV).

Gibt man zu der Lösung von Benzoldiazoniumchlorid eine frisch bereitete wäßrige Lösung der roten Kaliumverbindung des

Oxalyläthoxycrotonsäureesters, so erhält man unter Abspaltung der Äthylgruppe einen zunächst orangeroten Niederschlag, den man aus Aceton umkrystallisieren kann. Die schönen glänzenden, dunkelroten, flachen Nädelchen zersetzen sich beim Erhitzen auf etwa 180°.

0,1882 g gaben 0,4002 g CO_2 und 0,0760 g H_2O.
0,1919 g gaben 16,9 ccm N bei 19° und 729 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_8N_2$:		Gefunden:
C	58,3	58,0 %
H	4,2	4,5 „
N	9,7	9,8 „ .

Die Substanz ist in Wasser, Äther und Petroläther unlöslich, mäßig in heißem Alkohol, Benzol und Aceton, leichter in heißem Eisessig. Die gelbrote alkoholische Lösung wird auf Zusatz von etwas Eisenchlorid dunkel blutrot, mit Kalilauge scheidet sie ein rotes amorphes Salz aus. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit dunkelroter Farbe. Eine Sodalösung des α-Oxalylacetessigesters, langsam mit der diazotierten Anilinlösung versetzt, gibt zunächst ein Natriumsalz, das dann beim Ansäuern die eben beschriebene Azoverbindung liefert. Die β-Form des Oxalylacetessigesters gibt diese Verbindung nicht. Es wurde nur eine geringe Menge brauner Flocken beobachtet.

Äthoxy-(2)-pyronon-(1,2)-carbonsäure (6) (vgl. Formel XV).

Es ist schon oben erwähnt worden, daß die ursprünglich entstandene dunkelrote Kaliumverbindung des Oxalyläthoxycrotonsäureesters sich in wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung langsam entfärbt, während man sie mit wasserfreiem Alkohol stundenlang kochen kann, ohne daß eine Veränderung eintritt. Das rote Kaliumsalz wurde mit der 30fachen Menge 96prozent. Alkohols am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht, bis alles in Lösung gegangen war und diese eine gelbe Farbe angenommen hatte, was 1—2 Stunden in Anspruch nahm. Beim Erkalten schied sich ein Kaliumsalz ab, dessen konzentrierte wäßrige Lösung beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure eine etwas gelblich gefärbte Säure ab-

schied, deren Menge etwa der Hälfte des angewandten roten Salzes gleichkam. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser, Alkohol oder Benzol erhält man die Verbindung in Form farbloser Nädelchen. Der Schmelzpunkt ist bei dem gewöhnlichen Bestimmungsverfahren sehr unscharf. Über 120° tritt teilweises Sintern ein, vollständiges Schmelzen erfolgt erst bei ungefähr 160°. Bringt man eine Probe in ein Bad von 150°, so schmilzt sie unter Gasentwicklung zusammen, um sofort wieder zu erstarren. Bei 164—166° schmilzt sie dann endgültig.

0,1723 g gaben 0,3283 g CO_2 und 0,0664 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_8O_5$:		Gefunden:
C	52,2	52,0 %
H	4,4	4,3 „ .

In heißem Wasser, Chloroform oder Benzol löst sich die Substanz leicht, in der Kälte weniger, in Alkohol, Aceton und Eisessig ist sie leicht löslich. Die wäßrige Lösung reagiert sauer.

Äthoxy-(4)-pyronon-(1,2)-carbonsäureäthylester(6).

Die absolut alkoholische Lösung der Säure wurde mit Chlorwasserstoff behandelt. Der Ester krystallisiert in langen, glänzenden, farblosen Nadeln aus Chloroform auf Zusatz von Petroläther oder auch aus heißem Wasser. Schmp. 84—86°.

0,1856 g gaben 0,3839 g CO_2 und 0,0974 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_5$:		Gefunden:
C	56,6	56,4 %
H	5,6	5,9 „ .

Die wäßrige Lösung reagiert neutral. Der Ester kann leicht in das rote Kaliumsalz des α-Oxalyläthoxycrotonsäureesters zurückverwandelt werden. Eine konzentrierte Lösung des Esters in Benzol wird mit einer alkoholisch-ätherischen Kaliumäthylatlösung versetzt, welche die für 1 Atom auf 1 Mol. Ester berechnete Menge Kalium enthält. Die Farbe geht über Gelb sofort in Tiefrot über, und bald erstarrt das Ganze zu einer Gallerte. Nach einigem Stehen ist daraus ein Brei einer körnig-krystallinischen filtrierbaren Masse geworden. Die Substanz hat wieder alle Eigenschaften der ursprünglichen roten

Kaliumverbindung des Oxalyläthoxycrotonsäureesters; sie krystallisiert aus absolutem Alkohol in mikroskopisch kleinen roten Nädelchen, die bei etwa 240° unter Zersetzung schmelzen. Zur weiteren Sicherstellung wurden sie noch in die Anilinverbindung und in das Diphenylhydrazon des Oxalylacetessigesters übergeführt, welche Reaktionen sich sehr gut zur Identifizierung eignen.

Dioxy-(2,4)-pyridincarbonsäureäthylester(6) (Formel XVI).

Kocht man die alkoholische Lösung des Äthoxypyrononcarbonsäureesters kurze Zeit mit ungefähr der gleichen Menge konzentriertem wäßrigem Ammoniak, so scheidet sich beim Erkalten der Dioxypyridincarbonsäureester in farblosen Nadeln ab, die, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bei 198 bis 200° schmelzen.

0,1698 g gaben 0,3252 g CO_2 und 0,0779 g H_2O.
0,2104 g gaben 14,5 ccm N bei 19° und 737 mm.

Berechnet für $C_8H_9O_4N$:		Gefunden:
C	52,4	52,2 %
H	4,9	5,1 „
N	7,6	7,8 „ .

Kondensation von Oxalester mit β-Äthoxypropen und Acetondiäthylacetal.

Im Anschluß an vorhergehende Versuche wurde die Kondensationsfähigkeit von β-Äthoxypropen, $CH_3.C(OC_2H_5):CH_2$, und Acetondiäthylacetal, $CH_3.C(OC_2H_5)_2.CH_3$, mit Oxalester untersucht. Beide Verbindungen reagieren als „Methenkomponenten“ der Esterkondensationen[1]), und zwar mit 2 Mol. Oxalester. Das Reaktionsprodukt ist aber nichts anderes als der bekannte Acetondioxalester, $COOC_2H_5.CO.CH_2.CO.CH_2.CO.COOC_2H_5$.

Zu einer alkoholisch-ätherischen Lösung von Kaliumäthylat wurden nacheinander Oxalester und β-Äthoxypropen gegeben. Der Versuch wurde mit gleichmolekularen Mengen ausgeführt, doch ergibt sich aus dem Produkt, daß die Mengen von Kalium-

[1]) Benennung nach dem Vorschlag in Ber. **43**, 1826 (1910).

äthylat und Oxalester dem Äthoxypropen gegenüber besser zu verdoppeln sind. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung eines feinen, schwer filtrierbaren gelben Niederschlages, die nach einigen Stunden zu Ende kommt. Nach mehrmaligem Dekantieren mit Äther läßt sich die Substanz absaugen. Sie ist jetzt, vermutlich durch etwas Feuchtigkeit unter Abspaltung der Äthylgruppe entstanden, die Dikaliumverbindung des Acetondioxalesters.

0,5021 g gaben 0,2672 g K_2SO_4.

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_7K_2$:		Gefunden:
K	23,4	23,9 %.

Das Kaliumsalz gibt beim Zersetzen mit Salzsäure[1]) den Claisenschen Acetondioxalester[2]) (gelblichweiße Nädelchen aus Ligroin, Schmp. 103—104°).

I. 0,1537 g gaben 0,2888 g CO_2 und 0,0766 g H_2O.
II. 0,1664 g gaben 0,3105 g CO_2 und 0,0824 g H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_{14}O_7$:	Gefunden: I.	II.
C	51,2	51,3	50,9 %
H	5,4	5,6	5,6 „ .

Charakteristisch für die Verbindung ist die intensive und beständige Gelbfärbung der Haut, wenn sie mit Wasser angefeuchtet mit derselben in Berührung kommt, wie schon Willstätter und Pummerer (a. a. O. S. 3738) angegeben haben.

Ganz ähnlich verlief die Kondensation von Oxalester mit Acetondiäthylacetal, nur schied sich die Kaliumverbindung aus dem rotgelben Reaktionsgemisch erst ab, als etwas Wasser hinzugegeben wurde. Offenbar wird aus dem zuerst entstandenen löslichen Produkt $COOC_2H_5 . C(OK) : CH . C(OC_2H_5)_2 . CH : C(OK) . COOC_2H_5$ durch das Wasser Äthylalkohol abgespalten, und es entsteht auch hier der Dikaliumacetondioxalester, wie oben.

---

[1]) Vgl. Willstätter u. Pummerer, Ber. 37, 3734 (1904).
[2]) Ber. 21, 116 (1891).

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe.

Über Methylenaminosäuren;

von

Hartwig Franzen und **Ernst Fellmer.**

Die Kondensationsprodukte des Formaldehyds mit den Aminosäuren, die Methylenaminosäuren, von der allgemeinen Formel

$$\begin{array}{l} R \cdot CH \cdot CO_2H \\ | \\ N : CH_2 \end{array}$$

besitzen vom pflanzenchemischen Standpunkt aus ein gewisses Interesse, da die Pflanze sie möglicherweise als Zwischenkörper beim Aufbau der Kohlenhydrate aus der Kohlensäure benutzt. Sie zeigen beim Erhitzen in wäßriger Lösung ein eigentümliches Verhalten; unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Bildung von flüchtigen Aminen färbt sich ihre Lösung braun. Der Formaldehyd verschwindet als solcher; wird ein Überschuß des Aldehyds angewandt, so verschwinden weit mehr als zwei Moleküle auf ein Molekül Aminosäure. Die Aufklärung dieser merkwürdigen Reaktion wurde bisher durch den Krieg verhindert; ihr eingehendes Studium soll später wieder aufgenommen werden. Als Vorarbeit für diese Untersuchung wurden einige Methylenaminosäuren und ihre Salze dargestellt, um ihre Eigenschaften etwas näher kennen zu lernen.

Der erste, welcher sich eingehender mit den Methylenaminosäuren beschäftigte, war Schiff.[1]) Ausführlicher wurden von ihm die Methylenderivate des Asparagins studiert; er konnte drei Körper in fester Form fassen, das Dimethylenasparagin. das Sesquimethylenasparagin und das Methylen-

[1]) Ann. Chem. **310**, 25 (1900).

asparagin. Flüchtiger wurden noch die Methylenverbindungen des Homoasparagins, des α-Asparagins, des Monomethyl- und Dimethylasparagins, des Methylenaminodimethylsuccinamids und des Glutamins untersucht. Später gelang es Schiff[1]) dann noch, das Kupfersalz des Methylenalanins darzustellen. Die weiteren Arbeiten Schiffs[2]) über Methylenaminosäuren beziehen sich auf die Trennung von Amin- und Säurefunktion in den Aminosäuren. Hans und Astrid Euler[3]) haben noch ein Trimethylenasparagin gewonnen. Auch andere Aminosäuren, wie z. B. die Aminobenzoesäuren, sind gelegentlich mit Formaldehyd, anderen Aldehyden und mit Ketonen in Reaktion gebracht worden.[4])

Einer Reindarstellung der Methylenaminosäuren stellen sich wegen ihrer großen Wasserlöslichkeit erhebliche Schwierigkeiten in den Weg. Werden wäßrige Lösungen der Aminosäuren mit der berechneten Menge oder auch mit einem Überschuß von Formaldehyd versetzt und die Lösung im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet, so erhält man farblose, teilweise sehr hygroskopische Stoffe, die aber meistens einen viel zu geringen Formaldehydgehalt aufweisen. Läßt man diese Körper längere Zeit im Vakuum über Schwefelsäure liegen, dann verlieren sie noch mehr Formaldehyd. Nur in einigen Fällen gelang es, auf diesem Wege die reinen Methylenaminosäuren zu gewinnen. Wird eine konzentrierte wäßrige Lösung der Methylenaminosäuren mit Alkohol gefällt, so zeigen die Fällungen ebenfalls einen viel zu geringen Formaldehydgehalt. Die Methylenaminosäuren werden also ebenso wie durch Wasser, worauf schon Schiff an verschiedenen Stellen seiner Abhandlungen hingewiesen hat, auch durch Alkohol wieder in ihre Komponenten gespalten.

---

[1]) Ann. Chem. **319**, 63 (1901).

[2]) Ann. Chem. **325**, 348 (1902).

[3]) Chem. Centr. **1905**, I, S. 941.

[4]) Schiff, Ann. Chem. **210**, 117 (1881); Niementowski u. Orzechowski, Ber. **28**, 2809 (1895); D.R.P. Nr. 157617; Chem. Centr. **1905**, I, S. 316; Niementowski, Ber. **27**, 1344 (1894); Houben u. Arnold, Ber. **41**, 1565 (1908); Melmer, dies. Journ. [2] **53**, 243 (1896); Erdmann, dies. Journ. [2] **63**, 387 (1901); D.R.P. Nr. 117924; Heller u. Fieselmann, Ann. Chem. **324**. 118 (1902).

Im Gegensatz zu den freien Methylenaminosäuren sind ihre Salze recht beständig; es gelang daher auch, eine große Anzahl letzterer in reinem Zustande zu erhalten. Die meisten Salze sind in Wasser leicht löslich, so daß es nur in wenigen Fällen möglich ist, sie durch doppelte Umsetzung zu gewinnen.

Alle Salze der Methylenaminosäuren und auch die freien Säuren enthalten Krystallwasser. Diese Erscheinung läßt die Vermutung aufkommen, daß sie gar nicht die Gruppierung

$$-N : CH_2$$

enthalten, sondern die Gruppierung

$$-NH . CH_2 . OH .$$

Sie würden dann gleich den von Einhorn studierten Methylolsäureamiden, z. B. Methylolbenzamid,

$$C_6H_5 . CO . NH . CH_2 . OH ,$$

konstituiert sein.

Bestimmung des Formaldehyds.

Die Methylengruppe in den Methylenaminosäuren läßt sich durch Kochen mit verdünnten Säuren quantitativ als Formaldehyd abspalten und dann nach der Methode von Romijn[1]) titrieren.

Eine bestimmte Menge der Methylenaminosäure — 0,1 bis 0,3 g — wird in einem Kjeldahlkolben mit 50 ccm Wasser und 10—20 ccm 50 prozent. Phosphorsäure übergossen und so lange Wasserdampf hindurchgeleitet, bis ein Tropfen des Destillats sich mit fuchsinschwefliger Säure nicht mehr rot färbt. Durch eine kleine Flamme wird verhindert, daß sich die Flüssigkeitsmenge in dem Kolben vergrößert. Aller Formaldehyd ist abgetrieben, wenn ungefähr ein Liter Destillat übergegangen ist.

Zunächst wurde untersucht, ob sich der Formaldehyd in so stark verdünnten Lösungen, wie sie zu erwarten waren, nach der Methode von Romijn noch gut bestimmen läßt. Von einer käuflichen 40 prozent. Formaldehydlösung wurden drei Verdünnungen mit einem ungefähren Gehalt von 0,8, 0,08 und 0,008% Formaldehyd hergestellt und dann mit n/10-Jod-

[1]) Z. f. analyt. Chem. 36, 19 (1897).

lösung titriert. Der Gehalt der ursprünglichen käuflichen Lösung berechnet sich aus der Titration der

0,8 prozent. Lösung zu 39,96—40,05 % Formaldehyd
0,08 „ „ „ 40,02—40,08 „ „
0,008 „ „ „ 38,61—40,41 „ „

Da bei der Titration der sehr stark verdünnten Lösung keine befriedigenden Werte zu erhalten waren, wurde sie nochmals mit n/100-Jodlösung titriert, wobei 39,87, 39,00 und 39,84% Formaldehyd gefunden wurden.

Ein nach Schiff dargestelltes Methylenasparagin gab nach dieser Methode folgende Formaldehydwerte:

I. 0,4946 g verbrauchten 68,2 ccm n/10-Jodlösung.
II. 0,3003 g verbrauchten 42,4 ccm n/10-Jodlösung.
III. 0,3151 g verbrauchten 44,1 ccm n/10-Jodlösung.

	Berechnet für $C_5H_8O_3N_2$:	Gefunden: I.	II.	III.
Formaldehyd	20,83	20,68	21,18	21,01 %.

In der geschilderten Weise wurden sämtliche Formaldehydbestimmungen durchgeführt.

Methylenglycin, $CH_2{:}N.CH_2.CO_2H$.

Eine gesättigte Lösung von 10 g Glykokoll in Wasser wurde mit der berechneten Menge 40 prozent. Formaldehydlösung versetzt und die Lösung im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet; es blieb eine zähe Masse zurück, die durch Anreiben mit Alkohol in ein sehr hygroskopisches, farbloses Pulver verwandelt wurde. Der Formaldehydgehalt war viel zu gering.

0,1107 g verbrauchten 8,8 ccm n/10-Jodlösung.

	Berechnet für $C_3H_5O_2N$:	Gefunden:
Formaldehyd	34,40	11,93 %.

Beim Stehen im Vakuum über Schwefelsäure gibt der Körper weiter langsam Formaldehyd ab; nach 4 Tagen war der Formaldehydgehalt 11,08% und nach 8 Tagen 10,63%.

7,5 g Glykokoll wurden in dem Vierfachen der berechneten Menge 40 prozent. Formaldehydlösung in der Kälte durch längeres Schütteln gelöst, die Lösung mit dem mehrfachen Volumen absolutem Alkohol versetzt, der farblose Niederschlag

scharf abgesaugt und im Vakuum über Schwefelsäure schnell getrocknet.

0,0627 g verbrauchten 5,8 ccm n/10-Jodlösung.

	Berechnet für $C_3H_5O_2N$:	Gefunden:
Formaldehyd	34,40	13,96 % .

Eine konzentrierte Kaliumsalzlösung des Methylenglycins gibt mit den kalt gesättigten Lösungen von Kobaltnitrat, Nickelnitrat, Mercurichlorid und Calciumchlorid keine, mit Kupfersulfat und Bleinitrat ganz geringe Niederschläge. Mercuronitratlösung wird sofort reduziert; Silbernitratlösung gibt zunächst einen farblosen Niederschlag, der sich aber sehr schnell schwärzt. Mit Zinksulfatlösung entsteht schnell ein dicker, farbloser Krystallbrei, der aber aus Kalium–Zinksulfat besteht. Bariumchloridlösung liefert eine farblose, ziemlich reichliche Fällung.

Bariumsalz, $C_6H_8O_4N_2Ba + 4H_2O$. Der durch Fällen einer konzentrierten Methylenglycinkaliumlösung mit Bariumchlorid erhaltene Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Farbloses, in Wasser leicht lösliches Pulver.

0,2737 g verbrauchten 25,0 ccm n/10-Jodlösung.
0,2687 g verbrauchten 22,6 ccm n/10-Jodlösung.
0,3066 g gaben 0,2173 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_6H_{10}O_8N_2Ba$:	Gefunden:	
Formaldehyd	15,72	13,69	12,67 %
Ba	36,01	41,72	— „ .

5 g Glykokoll werden in wenig Wasser gelöst, 4,3 ccm 40 prozent. Formaldehydlösung (ber. Menge) und dann eine konzentrierte wäßrige Lösung von 10,52 g Barythydrat hinzugefügt und die Lösung im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet. Vor dem völligen Eintrocknen werden die schön ausgebildeten farblosen Krystalle abgesaugt und über Schwefelsäure getrocknet.

0,1142 g verbrauchten 11,7 ccm n/10-Jodlösung.
0,1339 g verbrauchten 14,3 ccm n/10-Jodlösung.
0,0924 g gaben 0,0565 g $BaSO_4$.
0,0936 g gaben 0,0571 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_6H_{16}O_8N_2Ba$:		Gefunden:	
Formaldehyd	15,72	15,32	16,07 %
Ba	36,01	35,99	35,91 „ .

Calciumsalz, $C_6H_8O_4N_2Ca + 4H_2O$. In einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 5 g Glykokoll werden durch gelindes Erwärmen 1,866 g Kalk gelöst, die abgekühlte Lösung mit der berechneten Menge 40 prozent. Formaldehydlösung (4,3 ccm) versetzt und im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet. Farbloses Pulver, welches sich sehr leicht in Wasser löst.

0,1166 g verbrauchten 16,9 ccm n/10-Jodlösung.
0,0859 g gaben 0,0411 g $CaSO_4$.
0,0860 g gaben 0,0413 g $CaSO_4$.

Berechnet für $C_6H_{16}O_8N_2Ca$:		Gefunden:	
Formaldehyd	21,11	21,80	— %
Ca	14,11	14,10	14,15 „ .

Kupfersalz, $C_6H_8O_4N_2Cu + 2H_2O$. 3,3 g Glykokollkupfer werden in möglichst wenig Wasser gelöst, 3,7 ccm 40 prozent. Formaldehydlösung (das Doppelte der berechneten Menge) hinzugefügt, die Lösung über Schwefelsäure etwas eingeengt, mit Alkohol gefällt, abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Blauviolettes Pulver, welches sich sehr leicht in Wasser löst.

0,0970 g verbrauchten 14,6 ccm n/10-Jodlösung.
0,0841 g verbrauchten 12,4 ccm n/10-Jodlösung.
0,0577 g gaben 0,0164 g CuO.
0,0375 g gaben 0,0108 g CuO.

Berechnet für $C_6H_{12}O_6N_2Cu$:		Gefunden:	
Formaldehyd	22,08	22,62	22,20 %
Cu	23,41	22,71	23,01 „ .

Methylenglycylglycin,
$CH_2{:}N.CH_2.CO.NH.CH_2.CO_2H + 2H_2O$.

Das zur Darstellung des Körpers notwendige Glycylglycin wurde nicht nach E. Fischer durch Behandlung von Glycinanhydrid mit Salzsäure, sondern durch Aufspaltung dieses Körpers mit Barythydrat gewonnen. 300 ccm kalt gesättigte Barytlösung werden zum Sieden erhitzt und 5 g Glycinanhydrid

eingetragen, die nach 5 Minuten in Lösung gegangen sind. Dann wird das Barium sofort mit der berechneten Menge siedender n/10-Schwefelsäure gefällt, das Bariumsulfat abfiltriert, die Lösung im Vakuum bis annähernd zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und mit Alkohol wieder ausgefällt. Schöne, weiße Blättchen, welche die von E. Fischer angegebenen Eigenschaften besitzen.

1,3 g Glycylglycin wird in wenig Wasser gelöst, 0,7 ccm 40 prozent. Formaldehydlösung (ber. Menge) hinzugefügt und im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet. Farbloses, etwas hygroskopisches Pulver, welches sich sehr leicht in Wasser löst.

I. 0,1472 g verbrauchten 16,1 ccm n/10-Jodlösung.
II. 0,1248 g verbrauchten 13,7 ccm n/10-Jodlösung.

	Berechnet für $C_5H_{12}O_5N_2$:	Gefunden: I.	II.
Formaldehyd	16,66	16,37	16,50 % .

Eine konzentrierte Methylenglycylglycinnatriumlösung gibt mit den kalt gesättigten Lösungen von Kupferchlorid, Kobaltnitrat, Nickelnitrat, Magnesiumchlorid, Strontiumchlorid, Zinksulfat keine Niederschläge. Geringe Niederschläge geben die Lösungen von Bariumchlorid, Cadmiumnitrat und Bleiacetat. Silbernitratlösung gibt einen käsigen Niederschlag, der sich aber bald bräunt. Mercurichloridlösung gibt einen starken, krystallinen, aus Kalomel bestehenden Niederschlag. Mit Ausnahme des Silbersalzes scheinen die meisten Salze des Methylenglycins in Wasser leicht löslich zu sein.

Bariumsalz, $C_{10}H_{14}O_6N_4Ba + 4H_2O$. 2,64 g Glycylglycin werden in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst, 1,5 ccm 40 prozent. Formaldehydlösung (ber. Menge) und eine kalt gesättigte Lösung von 5,15 g Barythydrat hinzugefügt und im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet. Farbloses Krystallpulver.

0,3063 g verbrauchten 25,9 ccm n/10-Jodlösung.
0,2480 g verbrauchten 20,4 ccm n/10-Jodlösung.
0,0855 g gaben 0,0400 g $BaSO_4$.
0,0817 g gaben 0,3383 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{10}H_{22}O_{10}N_4Ba$:	Gefunden:	
Formaldehyd	12,11	12,69	12,35 %
Ba	27,73	27,54	27,60 „ .

Methylen-α-alanin, $CH_2:N.CH(CH_3).CO_2H$.

8,9 g Alanin werden in wenig Wasser gelöst, 6,9 ccm 40 prozent. Formaldehydlösung hinzugefügt und im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet. Farbloses Pulver.

I. 0,1239 g verbrauchten 13,2 ccm n/10-Jodlösung.
II. 0,0956 g verbrauchten 10,0 ccm n/10-Jodlösung.

	Berechnet für $C_4H_7O_2N$:	Gefunden: I.	II.
Formaldehyd	29,69	15,95	15,76 %.

8,9 g Alanin werden mit 20,5 ccm 40 prozent. Formaldehyd (dem Dreifachen der berechneten Menge) übergossen, gelinde bis zur Lösung des Alanins erwärmt, mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt, die nach einigen Stunden ausgefallene schleimige Masse abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und schnell getrocknet. Farbloses Pulver, welches an der Luft zerfließt.

I. 0,0468 g verbrauchten 1,5 ccm n/10-Jodlösung.
II. 0,0611 g verbrauchten 1,9 ccm n/10-Jodlösung.

	Berechnet für $C_4H_7O_2N$:	Gefunden: I.	II.
Formaldehyd	29,69	4,71	4,76 %.

Eine konzentrierte Methylenalaninkaliumlösung gibt mit den kalt gesättigten Lösungen von Kupfersulfat, Kobaltnitrat, Nickelnitrat und Zinksulfat keine Niederschläge. Silbernitrat-, Mercurichlorid- und Mercuronitratlösung liefern schnell sich schwärzende Niederschläge. Bariumchloridlösung gibt einen farblosen, Bleinitratlösung einen gelblichen Niederschlag.

Bariumsalz, $C_8H_{12}O_4N_2Ba + 4H_2O$. 4,5 g Alanin werden in möglichst wenig Wasser gelöst, 6,2 ccm 40 prozent. Formaldehydlösung (das $1^1/_2$ fache der berechneten Menge) hinzugefügt, mit einer gesättigten Barytlösung neutralisiert und die Lösung im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet. Farblose, nicht hygroskopische Krystalle, die sich leicht in Wasser lösen.

0,1427 g verbrauchten 13,6 ccm n/10-Jodlösung.
0,1272 g verbrauchten 12,1 ccm n/10-Jodlösung.
0,1448 g gaben 0,0795 g $BaSO_4$.
0,0886 g gaben 0,0489 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_8H_{20}O_8N_2Ba$:	Gefunden:	
Formaldehyd	14,65	14,25	14,28 %
Ba	33,58	33,07	33,24 „ .

Calciumsalz, $C_8H_{12}O_4N_2Ca + 2H_2O$. In einer Lösung von 8,9 g Alanin in wenig Wasser werden 2,8 g Kalk gelöst, 6,9 ccm 40 prozent. Formaldehydlösung hinzugefügt und im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet. Die sich abscheidende krystalline Masse wird abgesaugt und über Schwefelsäure getrocknet. Farbloses Pulver, welches sich leicht in Wasser löst.

0,0882 g verbrauchten 12,6 ccm n/10-Jodlösung.
0,0505 g gaben 0,0241 g $CaSO_4$.
0,0684 g gaben 0,0332 g $CaSO_4$.

	Berechnet für $C_8H_{16}O_6N_2$:	Gefunden:	
Formaldehyd	21,72	21,45	— %
Ca	14,52	14,06	14,30 „ .

Kupfersalz, $C_8H_{12}O_4N_2Cu + 2H_2O$. 2,92 g Alaninkupfer werden in wenig Wasser gelöst, die anderthalbfache der berechneten Menge 40 prozent. Formaldehydlösung hinzugefügt und die Lösung über Schwefelsäure eingedunstet. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Blaues, in Wasser leicht lösliches Krystallpulver.

0,0749 g verbrauchten 10,2 ccm n/10-Jodlösung.
0,0757 g verbrauchten 10,1 ccm n/10-Jodlösung.
0,0582 g gaben 0,0156 g CuO.
0,0580 g gaben 0,0157 g CuO.

	Berechnet für $C_8H_{16}O_6N_2Cu$:	Gefunden:	
Formaldehyd	20,02	20,52	19,98 %
Cu	21,22	21,42	21,63 „ .

Methylen-β-alanin, $CH_2{:}N.CH_2.CH_2.CO_2H + H_2O$.

1,78 g β-Alanin werden mit $2^1/_2$ ccm 40 prozent. Formaldehydlösung geschüttelt; die zunächst entstandene klare Lösung erstarrt allmählich zu einem dicken Krystallbrei. Die Masse wird mit absolutem Alkohol angerührt, abgesaugt, mit

absolutem Alkohol gewaschen und getrocknet. Farbloses, krystallines Pulver, welches sich leicht in Wasser löst.

0,0847 g verbrauchten 14,5 ccm n/10-Jodlösung.
0,0882 g verbrauchten 15,2 ccm n/10-Jodlösung.
0,2564 g gaben 26,9 ccm N bei 22° und 749 mm.

	Berechnet für $C_4H_9O_2N$:	Gefunden:	
Formaldehyd	25,20	25,14	25,93 %
N	11,77	11,66	— „ .

Eine konzentrierte wäßrige Lösung von Methylen-β-alanin gibt mit den konzentrierten wäßrigen Lösungen von Kupfersulfat, Kobaltnitrat, Calciumchlorid und Magnesiumsulfat keine Niederschläge. Nickelnitrat gibt einen geringen, blaßroten, Zinksulfat und Bariumchlorid geringe, farblose und Bleinitrat einen starken, farblosen Niederschlag. Die mit Silbernitrat- und Mercuronitratlösung erhaltenen farblosen Niederschläge schwärzen sich rasch. Aus Mercurichloridlösung wird Kalomel gefällt.

Calciumsalz, $C_8H_{12}O_4N_2Ca + 2H_2O$. 1,78 g β-Alanin werden in wenig Wasser gelöst, 10 ccm 40 prozent. Formaldehydlösung hinzugefügt, mit 25 prozent. Natronlauge neutralisiert, mit einer konzentrierten Lösung von 1,11 g Calciumchlorid versetzt und mit Alkohol gefällt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet.

0,0841 g verbrauchten 12,5 ccm n/10-Jodlösung.
0,0904 g verbrauchten 12,7 ccm n/10-Jodlösung.
0,0401 g gaben 0,0197 g $CaSO_4$.
0,0473 g gaben 0,0234 g $CaSO_4$.

	Berechnet für $C_8H_{16}O_6N_2Ca$:	Gefunden:	
Formaldehyd	21,72	22,24	21,10 %
Ca	14,52	14,58	14,58 „ .

Bariumsalz, $C_8H_{12}O_4N_2Ba + 2H_2O$. 1,78 g β-Alanin werden in wenig Wasser gelöst, 5 ccm 40 prozent. Formaldehydlösung und dann eine Lösung von 3,16 g Barythydrat hinzugefügt. Nachdem die Lösung im Vakuum etwas eingedunstet ist, wird mit Alkohol gefällt, der äußerst feine Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Farbloses Pulver, welches in Wasser leicht löslich ist.

0,1019 g verbrauchten 10,9 ccm n/10-Jodlösung.
0,1088 g verbrauchten 11,2 ccm n/10-Jodlösung.
0,0381 g gaben 0,0240 g $BaSO_4$.
0,0546 g gaben 0,0341 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_8H_{16}O_6N_2Ba$:	Gefunden:	
Formaldehyd	16,06	16,10	15,40 %
Ba	36,79	37,07	36,76 „ .

Methylenphenylalanin,

$$C_6H_5 . CH_2 . \underset{\displaystyle N : CH_2}{\overset{\displaystyle |}{CH}} . CO_2H + 2H_2O .$$

2,3 g racemisches Phenylalanin werden in 60 ccm 20 prozentiger Formaldehydlösung suspendiert, mit 25 prozent. Natronlauge neutralisiert und unter Kühlung mit der berechneten Menge halbverdünnter Schwefelsäure versetzt. Die beim Kühlen mit Eis sich allmählich abscheidenden Krystalle werden abgesaugt, mit formaldehydhaltigem Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Farbloses, krystallines Pulver, welches sich leicht in Wasser löst.

I. 0,0647 g verbrauchten 5,8 ccm n/10-Jodlösung.
II. 0,1061 g verbrauchten 9,6 ccm n/10-Jodlösung.

	Berechnet für $C_{10}H_{15}O_4N$:	Gefunden: I.	II.
Formaldehyd	14,08	13,54	13,32 % .

Eine konzentrierte wäßrige Lösung von Methylenphenylalaninnatrium gibt mit Kupfersulfatlösung zunächst eine tief dunkelblaue Lösung, dann einen dicken, blauen Niederschlag. Quecksilberchloridlösung gibt eine farblose Trübung, Magnesiumchlorid-, Strontiumnitrat- und Cadmiumsulfatlösung farblose, schleimige Niederschläge. Zinksulfatlösung gibt einen dicken, farblosen, Kobaltnitrat einen hellroten, Nickelnitrat einen hellblauen und Uranylacetat einen gelben Niederschlag.

Bariumsalz, $C_{20}H_{20}O_4N_2Ba + H_2O$. Eine ziemlich konzentrierte Methylenphenylalaninnatriumlösung wird mit einer konzentrierten Bariumchloridlösung versetzt, der feinpulverige Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

0,1064 g verbrauchten 8,6 ccm n/10-Jodlösung.
0,1504 g verbrauchten 12,2 ccm n/10-Jodlösung.
0,0865 g gaben 0,0392 g $BaSO_4$.
0,0565 g gaben 0,0258 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{20}H_{22}O_5N_2$:		Gefunden:	
Formaldehyd	11,81	12,07	12,13 %
Ba	27,07	26,67	26,88 „ .

Kupfersalz, $C_{20}H_{20}O_4N_2Cu + 2H_2O$. Eine konzentrierte Methylenphenylalaninnatriumlösung wird mit einer konzentrierten Kupferchloridlösung gefällt, der blaue Niederschlag abgesaugt, mit formaldehydhaltigem Wasser gewaschen und getrocknet. Blaues Pulver.

0,0594 g verbrauchten 5,4 ccm n/10-Jodlösung.
0,0701 g verbrauchten 6,0 ccm n/10-Jodlösung.
0,0260 g gaben 0,0046 g CuO.
0,0365 g gaben 0,0064 g CuO.

Berechnet für $C_{20}H_{24}O_6N_2$:		Gefunden:	
Formaldehyd	13,28	13,69	12,93 %
Cu	14,08	14,14	14,01 „ .

Methylenasparagin,

$$NH_2 . CO . CH_2 . CH(N : CH_2) . CO_2H$$

Konzentrierte Methylenasparaginalkalisalzlösungen geben mit Kupfersulfatlösungen einen tiefblauen, mit Nickelnitratlösung einen blaugrünen, mit Kobaltnitratlösung einen blaßroten und mit Zinksulfat einen farblosen Niederschlag. Silbernitratlösung und Mercuronitratlösung geben schnell sich schwärzende Fällungen.

Bariumsalz, $C_{10}H_{14}O_6N_4Ba + 3H_2O$. 7,2 g Methylenasparagin werden in wenig Wasser gelöst, eine Lösung von 7,88 g Barythydrat hinzugefügt und im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet. Nach einigen Tagen hat sich ein dickes Öl gebildet, welches ganz plötzlich zu einer festen, farblosen Masse erstarrt. Sehr leicht löslich in Wasser.

0,1147 g verbrauchten 9,6 ccm n/10-Jodlösung.
0,0998 g verbrauchten 8,4 ccm n/10-Jodlösung.
0,0932 g gaben 0,0461 g $BaSO_4$.
0,1193 g gaben 0,0583 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_{20}O_9N_4Ba$:		Gefunden:	
Formaldehyd	12,56	12,56	12,60 %
Ba	28,78	29,11	28,77 „ .

Calciumsalz, $C_{10}H_{14}O_6N_4Ca + 4H_2O$. In einer Lösung von 7,5 g Methylenasparagin in wenig Wasser werden 1,46 g Kalk gelöst, im Vakuum eingedunstet und der Rückstand aus wenig Wasser umkrystallisiert. Farbloses Pulver, welches sich sehr leicht in Wasser löst.

0,0913 g verbrauchten 9,4 ccm n/10-Jodlösung.
0,1422 g verbrauchten 14,4 ccm n/10-Jodlösung.
0,1247 g gaben 0,0417 g $CaSO_4$.
0,1165 g gaben 0,0393 g $CaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_{22}O_{10}N_4Ca$:		Gefunden:	
Formaldehyd	15,06	15,38	15,15 %
Ca	10,07	9,85	9,86 „ .

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

144. Über Hydrazide und Azide von Sulfocarbonsäuren;

von

Ernst Schrader.

I. Die Einwirkung von Hydrazin auf o-Sulfamidobenzoesäureäthylester.

Neuere Untersuchungen von Theodor Curtius[1]) behandeln das Verhalten von Aziden der Sulfosäuren beim Erhitzen in Lösungsmitteln. Während bei den Carbonaziden unter diesen Umständen nach der Abspaltung von 1 Mol. Stickstoff der Rest in der Regel eine Umlagerung erfährt, und je nach der Art des Lösungsmittels Isocyanate, Harnstoffe oder Urethane gebildet werden, ist bei den Sulfoaziden der nach der Abspaltung von 1 Mol. Stickstoff verbleibende Rest befähigt, ohne Umlagerung auf das Lösungsmittel einzuwirken.

Es erschien verlockend, zu untersuchen, wie sich Verbindungen verhalten, in denen sowohl die Sulfazido-, als auch die Carbonazidogruppierung vorhanden ist, um so mehr als über die Azide und Hydrazide der Sulfocarbonsäuren bisher überhaupt noch nichts bekannt wurde. Besonders mußten Azide und Hydrazide solcher Sulfocarbonsäuren zu näherem Studium einladen, in denen die beiden Säuregruppen in Orthostellung zu einander stehen, da in diesem Falle interessante Ringschlüsse zwischen den beiden reaktionsfähigen Gruppen zu erwarten waren. Es wurde daher zunächst die Untersuchung

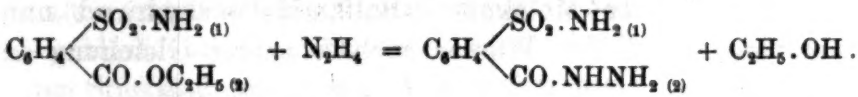
---

[1]) Chem.-Ztg. 38, 332 (1914); Z. angew. Chem. 27, III, 213 (1914). Die erste ausführliche Abhandlung erscheint demnächst in den Sitzungsberichten der Heidelberger Akademie der Wissenschaften. Gütige Privatmitteilung von Prof. Curtius.

der Hydrazide und Azide der o-Sulfobenzoesäure auf breiterer Grundlage in Angriff genommen.

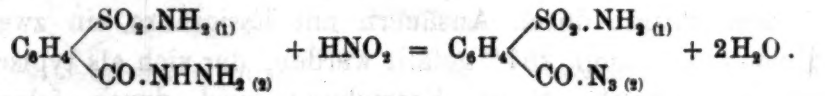
In der vorliegenden Arbeit soll vorerst über die Einwirkung von Hydrazin auf den o-Sulfamidobenzoesäureäthylester berichtet werden.

1. Läßt man Hydrazinhydrat oder Hydrazin, unverdünnt oder in alkoholischer Lösung, kalt oder bei der Temperatur siedenden Alkohols auf den o-Sulfamidobenzoesäureäthylester einwirken, so bleibt die Sulfamidogruppe stets unverändert, und man erhält immer nur o-Sulfamidobenzhydrazid:

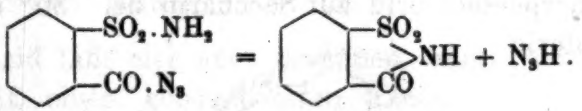


Diese Widerstandsfähigkeit der Sulfamidogruppe bestätigt Beobachtungen von Curtius und Lorenzen[1]) über das Verhalten von Benzolsulfamid gegen Hydrazin.

Das o-Sulfamidobenzhydrazid zeigt alle für ein Hydrazid charakteristischen Eigenschaften. Von diesen wird im experimentellen Teil ausführlich die Rede sein. Es läßt sich unschwer in das o-Sulfamidobenzoylazid überführen:



Das o-Sulfamidobenzoylazid erwies sich unter allen Bedingungen als nicht explosiv. Wird es mit Anilin erwärmt, so findet keine Sprengung des N_3-Ringes statt, sondern unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoffsäure wird das schon bekannte o-Sulfamidobenzanilid gebildet. Auch wenn es im Exsiccator aufbewahrt wird, spaltet das Azid Stickstoffwasserstoffsäure ab und ist schon nach einigen Tagen in Saccharin übergegangen:



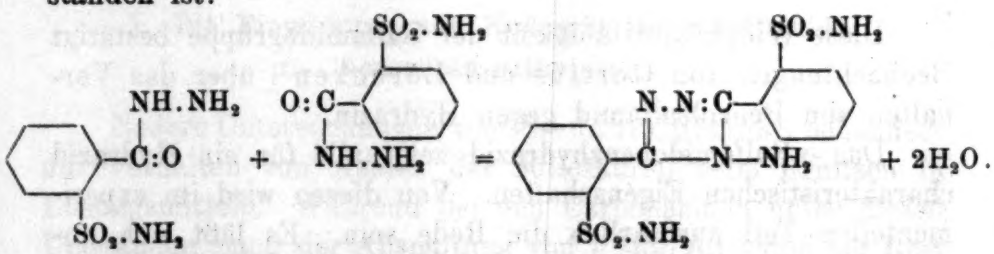
Auch durch Einwirkung von Hydrazin auf Saccharin bei Erwärmen unter gewöhnlichem Druck kann das o-Sulfamidobenzhydrazid erhalten werden.

---

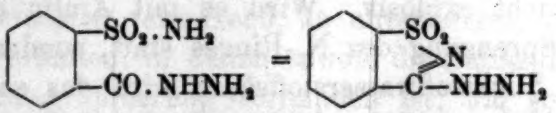
[1]) Dies. Journ. [2] 58, 161 (1898).

2. Geht die Einwirkung mit einem Überschuß von wasserfreiem Hydrazin bei 125° im Bombenrohr vor sich, so findet Wasserabspaltung statt, und es entstehen zwei neue Verbindungen.

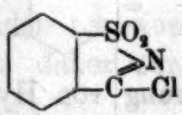
a) Einerseits bildet sich ein Körper vom Schmp. 242°, der keine Hydrazideigenschaften mehr zeigt und aus der hydrazinischen Lösung schon mit Wasser gefällt werden kann. Ihm kommt, wie gezeigt werden wird, und vor allem auf Grund der Molekulargewichtsbestimmung die Konstitution eines 1-Amino-2,5-o-sulfamidophenyl-1,3,4-triazols zu, das durch den Zusammentritt zweier Moleküle o-Sulfamidobenzhydrazid unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser nach folgender Gleichung entstanden ist:



b) Andererseits kann nach der Abscheidung dieses Körpers aus dem Filtrat durch Ansäuern mit Essigsäure ein zweiter Körper vom Schmp. 257° gefällt werden, der sich als typisches Hydrazid erweist. Seine Entstehung wird durch folgende Gleichung zum Ausdruck gebracht:



Danach liegt ein Pseudosaccharinhydrazid vor. Um diese Auffassung zu stützen, wurde die Verbindung noch auf einem anderen Wege dargestellt. Jesurun[1]) hat durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Saccharin bei 180° ein Pseudosaccharinchlorid



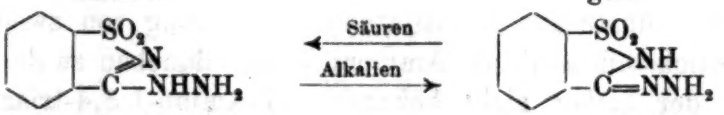
gewonnen und dieses mit Äthylalkohol in Pseudosaccharinäthyläther übergeführt. Es konnte gezeigt werden, daß dieser

[1]) Ber. 26, 2287 (1893).

Äther schon in der Kälte mit Hydrazin reagiert und dabei eine Substanz entsteht, die mit dem neuen Hydrazid identisch ist. Damit ist die angenommene Konstitution erwiesen.

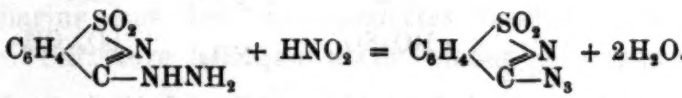
Auffallend und nicht in Übereinstimmung mit dieser Strukturformel ist das Verhalten des Pseudosaccharinhydrazids gegen Alkalien. In Natronlauge, Natriumcarbonat- und Natriumbicarbonatlösung löst sich das Hydrazid langsam und unter intensiver Gelbfärbung auf, und beim Eindampfen hinterbleibt eine eigelbe Verbindung, aus der nach Zusatz von Essigsäure das farblose Hydrazid wiedergewonnen wird. Dieses Verhalten entspricht durchaus der sauren Natur des Saccharins und erklärt sich bei letzterem durch die Säurefunktion des an den Stickstoff gebundenen Wasserstoffatoms. Die amphotere Natur des neuen Hydrazids zwingt zu der Annahme, daß in alkalischer Lösung die Pseudosaccharinstruktur unter Wanderung des Wasserstoffatoms in die Saccharinstruktur übergeht, und daß in saurer Lösung der umgekehrte Verlauf stattfindet, entsprechend dem Schema:

farblos! gelb!



Pseudosaccharinhydrazid — Saccharinhydrazon

Frei von der Aminotriazolverbindung kann das Pseudosaccharinhydrazid erhalten werden, wenn man Saccharin mit wasserfreiem Hydrazin einige Zeit im Bombenrohr auf 125° erhitzt. Das Pseudosaccharinhydrazid wird durch Behandlung mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung glatt in das Pseudosaccharinazid übergeführt:



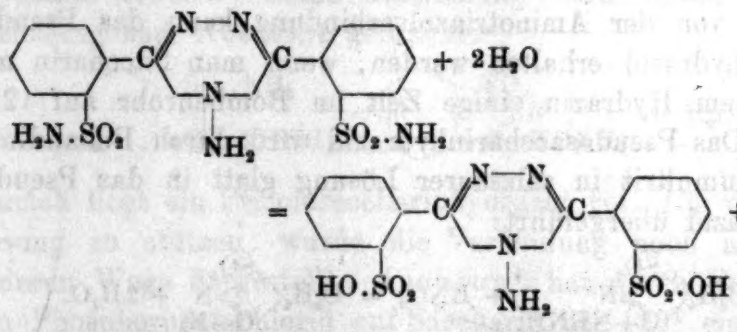
Dasselbe Azid läßt sich auch gewinnen, wenn Pseudosaccharinchlorid mit einer konzentrierten Lösung von Natriumazid einige Zeit geschüttelt wird.

Auch dieses Azid hat sich bisher als nicht explosiv erwiesen. Durch Einwirkung von Anilin wird unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoffsäure das schon bekannte Pseudosaccharinanilid erhalten. Beim Erwärmen mit Säuren oder

Alkalien wurde ebenfalls Stickstoffwasserstoffsäure abgespalten und unmittelbar oder nach dem Ansäuern Saccharin gewonnen, das durch Umlagerung aus dem primär entstehenden Pseudosaccharin gebildet wird. Das Pseudosaccharinazid ist relativ beständig und kann aus absolutem Alkohol umkrystallisiert werden.

Der andere bei der Einwirkung von Hydrazin auf den Ester entstehende Körper a) vom Schmp. 242° wurde als substituiertes Aminotriazol erkannt. Die Analyse ergab, daß er ein Isomeres oder Polymeres des gleichzeitig entstehenden Hydrazids ist. Eine Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Anilin ergab zwar die einfache Molekulargröße, Bestimmungen in siedendem Nitrobenzol zeigten jedoch, daß ihm das doppelte Molekulargewicht zukommt. Durch die Einwirkung von Benzaldehyd konnte — allerdings erst nach längerem Erhitzen in alkoholischer Lösung — eine Benzalverbindung dargestellt und so die Existenz einer $>NNH_2$-Gruppe nachgewiesen werden.

Achtzehnstündiges Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 180° führte zur quantitativen Abspaltung von zweien der sechs Stickstoffatome als Ammoniak und daneben zu der freien Säure, der bisher nicht bekannten 1-Amino-1,3,4-triazol-2,5-benzolsulfosäure nach der Gleichung:



Die Auffassung, daß der Körper ein substituiertes N-Aminotriazol darstellt, wurde endlich dadurch bestätigt gefunden, daß entsprechend einem von Bülow[1]) aufgestellten Lehrsatze die am Stickstoff haftende Aminogruppe durch salpetrige Säure abgespalten und durch Wasserstoff ersetzt werden konnte. Daraus ergibt sich, daß entsprechend der Gleichung auf S. 314

[1]) Ber. 40, 4750 (1907).

2 Mol. o-Sulfamidobenzhydrazid unter Wasseraustritt zum 1-Amino-2,5-o-sulfamidophenyl-1,3,4-triazol zusammengetreten sind. Ähnliche Beobachtungen wurden von Silberrad[1]), Stollé[2]), Pellizari[3]) und Curtius[4]) gemacht und seit den Arbeiten Bülows in gleichem Sinne gedeutet.

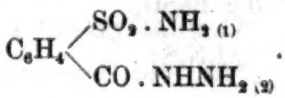
3. Steigert man endlich die Temperatur noch weiter, etwa auf 160—170°, so macht sich beim Öffnen des Rohres sehr starker Druck bemerkbar, Schwefelwasserstoff entweicht, und aus der Reaktionsmasse ist nichts Einheitliches zu isolieren. Bei den hohen Temperaturen ist die Sulfamidogruppe durch das Hydrazin offenbar völlig reduziert und auch abgespalten worden.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Der Saccharinfabrik, Aktien-Gesellschaft, vorm. Fahlberg, List & Co., spreche ich für die Überlassung von Ausgangsmaterial auch an dieser Stelle meinen besten Dank aus.

Experimentelles.

o-Sulfamido-benzhydrazid,



I. 500 g Saccharin wurden mit 125 g Hydrazinhydrat 4 Stunden lang unter Rückfluß im Sieden erhalten. Nach dem Abkühlen schieden sich 120 g fast reines Hydrazid vom Schmp. 178° ab. Durch längeres Erhitzen konnte nochmals etwas unreines Hydrazid erhalten werden. Beim Eindampfen hinterblieb ein zähes Öl, in der Hauptsache das Diammoniumsalz des Saccharins, aus dem unverändertes Saccharin durch Ansäuern mit Salzsäure fast quantitativ wieder gewonnen werden konnte.

II. Besser geht man vom o-Sulfamidobenzoesäureäthylester aus. Die besten Ausbeuten an Hydrazid werden erhalten,

[1]) Journ. Chem. Soc. 77, 1190 (1900).
[2]) Dies. Journ. [2] 68, 464 (1903).
[3]) Gazz. chim. 39, I, 535 (1909).
[4]) Dies. Journ. [2] 89, 514 (1914); vgl. auch Franzen, dies. Journ. [2] 73, 545 (1906); Hantzsch, Ber. 33, 58 (1900).

wenn die Reaktion in alkoholischer Lösung vorgenommen wird. 100 g o-Sulfamidobenzoesäureäthylester werden in 400 g absolutem Alkohol gelöst und 24 g wasserfreies Hydrazin dazugegeben. Das Ganze wird auf dem Wasserbade 5 Stunden lang unter Rückfluß im Sieden erhalten. Am anderen Tage hat sich das Hydrazid meist krystallinisch und rein abgeschieden. Aus der Mutterlauge lassen sich nach dem Abdestillieren des Alkohols noch weitere Mengen gewinnen, die nach einmaligem Umkrystallisieren rein sind. Gesamtausbeute 80 g. Schmp. 182°. Das Hydrazid ist leicht löslich in heißem Wasser, aus dem es beim Abkühlen in zollangen Spießen erhalten werden kann; in Alkohol ist es weniger löslich und krystallisiert daraus in feinen Nädelchen. Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silbernitratlösung werden unter Stickstoffentwicklung schon in der Kälte reduziert. Das Hydrazid löst sich in Mineralsäuren, mit denen es beständige Salze bildet. Auch in Natronlauge ist es löslich und kann mit Essigsäure daraus unverändert gefällt werden.

0,1252 g gaben 0,1803 g CO_2 und 0,0550 g H_2O.
0,2290 g gaben 39,2 ccm N bei 17,5° und 749 mm.
0,6883 g gaben 0,7300 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_7H_9O_3N_3S$:		Gefunden:
C	39,07	39,27 %
H	4,18	4,91 „
N	19,53	19,43 „
S	14,88	14,56 „ .

o-Sulfamido-benzhydrazid-chlorhydrat,

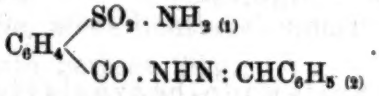
$$C_6H_4\begin{cases}SO_2 . NH_2\ (1)\\ CO . NHNH_2, HCl\ (2)\end{cases}.$$

Das Hydrazid wird in verdünnter Salzsäure kalt gelöst und die Lösung in eine Kältemischung gestellt. Es scheiden sich Krystallnadeln ab, die filtriert und über Ätzkali und Schwefelsäure getrocknet werden. Sie sind leicht löslich in Wasser und Alkohol.

1,0566 g gaben 0,5815 g AgCl.

Berechnet für $C_7H_9O_3N_3S$, HCl:		Gefunden:
Cl	14,11	13,61 % .

Benzal-o-sulfamido-benzhydrazid,

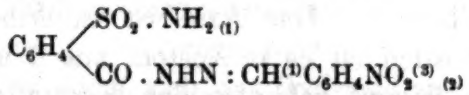


Die Benzalverbindung fällt aus der schwach salzsauren Lösung des Hydrazids beim Schütteln mit einer verdünnten Lösung von Benzaldehyd in Wasser aus. Sie ist schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, unlöslich in Äther. Aus Wasser werden haarfeine, farblose Nadeln erhalten. Schmp. 174°.

3,561 mg gaben 0,417 ccm N bei 20° und 758 mm. [1])

Berechnet für $C_{14}H_{13}O_3N_3S$:	Gefunden:
N 13,86	13,61 %.

m-Nitrobenzal-o-sulfamido-benzhydrazid,

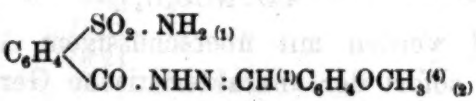


Die Verbindung wird beim Schütteln einer schwach salzsauren Lösung des Hydrazids mit einer verdünnten alkoholischen Lösung von m-Nitrobenzaldehyd erhalten. Sie ist unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol (1 g in 500 ccm). Sie wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 215°.

3,579 mg gaben 0,500 ccm N bei 19,5° und 758 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_5N_4S$:	Gefunden:
N 16,09	16,26 %.

p-Methoxybenzal-o-sulfamido-benzhydrazid,



2 g Hydrazid werden in 500 ccm Alkohol mit 1,5 g Anisaldehyd 2 Stunden lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und das Ganze in 1 Liter Wasser gegossen. Das Kondensationsprodukt scheidet sich beim Umrühren flockig ab. Es krystallisiert aus einem Gemisch gleicher Teile Alkohol und Wasser in perlmutterglänzenden Schuppen, ist leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther. Schmp. 184°.

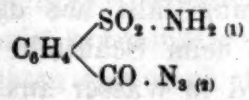
---

[1]) Diese und die folgenden Mikroelementaranalysen wurden nach der Methode von Pregl ausgeführt; vgl. Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse. Berlin 1917.

3,836 mg gaben 0,421 ccm N bei 19° und 764 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{15}O_4N_3S$:		Gefunden:
N	12,61	12,90 %.

o-Sulfamido-benzoylazid,



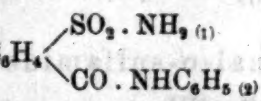
20 g o-Sulfamidobenzhydrazid werden in 50 ccm 8 prozent. Salzsäure in der Kälte gelöst. Wenn das salzsaure Salz ausfällt, wird es durch Wasser gerade wieder in Lösung gebracht. Unter guter Kühlung läßt man eine Lösung von 7 g Natriumnitrit hinzufließen, wobei das Azid sich als weißer Krystallbrei abscheidet. Nach kurzem Stehen wird dieser abgenutscht und über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute an Rohprodukt entspricht der Theorie. Das Azid ist in Äther sehr wenig löslich; besser löslich ist es in Aceton, aus dem es auf Zusatz von Ligroin in feinen, schneeweißen Krystallnadeln herauskommt, die bei 84° verpuffen.

Das Azid spaltet dauernd Stickstoffwasserstoffsäure ab. Genaue Analysen konnten daher nicht erhalten werden.

4,012 mg gaben 0,821 ccm N bei 26° und 755 mm.

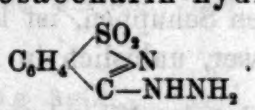
Berechnet für $C_7H_6O_3N_4S$:		Gefunden:
N	24,77	23,20 %.

o-Sulfamido-benzanilid,



0,6 g Azid werden mit überschüssigem Anilin erwärmt. Es macht sich sofort der charakteristische Geruch der Stickstoffwasserstoffsäure bemerkbar. Die Masse wird noch einige Zeit gekocht und dann über Schwefelsäure gestellt. Das zurückbleibende Anilid zeigt in Übereinstimmung mit der Litteratur den Schmp. 189°.

Pseudosaccharin-hydrazid,



I. 50 g o-Sulfamidobenzoesäureäthylester werden mit 25 g wasserfreiem Hydrazin 8 Stunden lang in einer Volhardschen

Röhre auf 125° erhitzt. Die Lösung wird in Wasser gegossen und die bald erstarrende weiße Masse aus heißem Wasser umkrystallisiert. Derbe, stark lichtbrechende Prismen vom Schmp. 242°. Die Ausbeute beträgt 26 g. Wegen der Eigenschaften dieses 1-Amino-2,5-o-sulfamidophenyl-1,3,4-triazols vgl. S. 324.

Das Filtrat wird mit Essigsäure angesäuert, worauf das Pseudosaccharinhydrazid als schwach gelbgefärbter Niederschlag ausfällt. Aus heißem Wasser krystallisiert es in farblosen, seidenglänzenden, 2—3 cm langen Nadeln, die bei 257° unter Zersetzung und Gasentwicklung schmelzen. Ausbeute 17 g.

Das Hydrazid reduziert ammoniakalische Silbernitrat- und Fehlingsche Lösung schon in der Kälte sofort. Platinchloridlösung wird nach einigem Stehen reduziert. In verdünnter Natronlauge leicht, in Soda- oder Bicarbonatlösung nur langsam und unter Kohlensäureentwicklung löslich. Das Natriumsalz ist besonders in trockenem Zustande von eigelber Farbe. Beim Ansäuern scheidet sich das Hydrazid daraus unverändert aus. Auch in einem starken Überschuß von konzentrierter Salzsäure ist es löslich, wird aber durch viel Wasser wieder ausgefällt. Wird die salzsaure Lösung über Ätzkali gestellt, so hinterbleibt unverändertes Hydrazid.

0,7145 g gaben 1,1205 g CO_2 und 0,2770 g H_2O.
0,1355 g gaben 25,6 ccm N bei 9,5° und 712 mm.
0,2256 g gaben 0,2677 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_7H_7O_2N_3S$:		Gefunden:
C	42,64	42,77 %
H	3,55	4,34 „
N	21,32	21,12 „
S	16,24	16,29 „ .

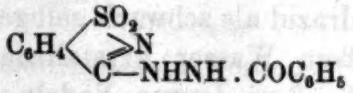
II. 5 g Saccharin werden mit 5 g wasserfreiem Hydrazin 6 Stunden lang im Einschlußrohr auf 125° erhitzt. Die Lösung wird in Wasser gegossen und das Hydrazid mit Essigsäure gefällt. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser werden die charakteristischen Nadeln vom Schmp. 257° erhalten.

III. 0,5 g Pseudosaccharinäthyläther [nach Jesurun aus dem Chlorid dargestellt und bei 215° schmelzend[1])] werden mit so viel wasserfreiem Hydrazin übergossen, daß gerade

[1]) Ber. 26, 2294 (1893).

Lösung eintritt. Wird diese über Schwefelsäure gestellt, so hinterbleibt eine Kruste, aus der nach der Auflösung in Wasser mit Essigsäure das Pseudosaccharinhydrazid ausgefällt werden kann. Schmp. 257°.

Pseudosaccharin-benzoyl-hydrazin,

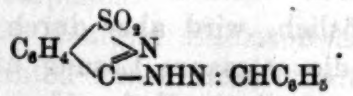


1 g Pseudosaccharinhydrazid wird mit einem geringen Überschuß Benzoylchlorid erwärmt. Es bildet sich ein harter Kuchen, der nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 276° krystallisiert.

0,0997 g gaben 12,7 ccm N bei 17,5° und 713 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{11}O_3N_3S$:		Gefunden:
N	13,95	13,77 %.

Benzal-pseudosaccharin-hydrazid,

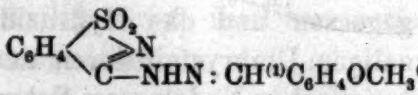


Die Verbindung fällt aus der verdünnten salzsauren Lösung des Hydrazids auf Zusatz von Benzaldehyd aus. Aus Wasser oder Alkohol kleine Nadeln, die bei 287° schmelzen.

0,3055 g gaben 0,6614 g CO_2 und 0,1098 g H_2O.
0,1305 g gaben 17,7 ccm N bei 20,5° und 716 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{11}O_2N_3S$:		Gefunden:
C	58,95	59,04 %
H	3,86	4,02 „
N	14,73	14,49 „ .

p-Methoxybenzal-pseudosaccharin-hydrazid,

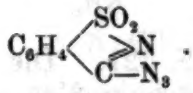


4 g Pseudosaccharinhydrazid werden in einer Lösung von 5 ccm Salzsäure in 300 ccm Wasser gelöst, ein paar Tropfen Anisaldehyd dazugegeben und geschüttelt. Der Niederschlag wird aus heißem Alkohol oder besser Nitrobenzol umkrystallisiert. Gelbe Nadeln, die bei 270° schmelzen.

4,635 mg gaben 0,559 ccm N bei 26° und 749 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{13}O_3N_3S$:		Gefunden:
N	13,33	13,57 %.

Pseudosaccharin-azid,



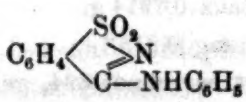
I. 10 g Pseudosaccharinhydrazid werden mit konzentrierter Salzsäure eben in Lösung gebracht und eine Lösung von 3 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser hinzugegeben. Das Azid fällt sofort als ein weißer, krystallinischer Niederschlag aus, der gewaschen und aus Alkohol schnell umkrystallisiert wird. Farblose Nadeln, die bei 153° unter Gasentwicklung, häufig unter Verpuffen, schmelzen. Löslich in heißem Alkohol und heißem Benzol. Schwer löslich in Äther, unlöslich in Ligroin oder Petroläther. Ausbeute nahezu theoretisch.

0,1240 g gaben 0,1397 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_7H_4O_3N_4S$:		Gefunden.
S	15,38	15,47 %.

II. 1 g Pseudosaccharinchlorid wird in wenig Äther suspendiert und mit einer konzentrierten Lösung von 2 g Natriumazid in Wasser 3 Stunden lang geschüttelt. Die weiße Masse wird über Schwefelsäure getrocknet und umkrystallisiert. Schmp. 153°.

Pseudosaccharin-anilid,

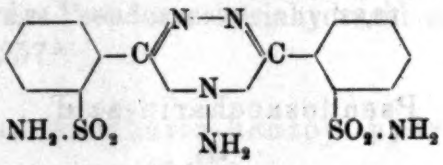


0,6 g Pseudosaccharinazid werden mit einem kleinen Überschuß Anilin 30 Minuten lang gekocht. Beim Erkalten scheiden sich Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Anilin bei 300° noch nicht schmelzen.

0,0752 g gaben 7,8 ccm N bei 22° und 708 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{10}O_2N_2S$:		Gefunden:
N	10,85	10,86 %.

1-Amino-2,5-o-sulfamidophenyl-1,3,4-triazol,



Darstellung siehe S. 321. Die Verbindung ist in den meisten Solventien unlöslich, in heißem Nitrobenzol und heißem Wasser löslich. Sie scheidet sich aus letzterem beim Abkühlen in derben, farblosen, glänzenden und stark lichtbrechenden Prismen aus, die bei 242° ohne Zersetzung schmelzen. In konzentrierter Salzsäure oder Schwefelsäure ist die Verbindung löslich, fällt aber beim Verdünnen wieder aus. Konzentrierte Salpetersäure ist selbst beim Kochen ohne Einwirkung.

0,5323 g gaben 0,8329 g CO_2 und 0,1871 g H_2O.
3,821 mg gaben 0,736 ccm N bei 18° und 713 mm.
0,2119 g gaben 0,2606 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_4N_6S_2$:		Gefunden:
C	42,64	42,67 %
H	3,55	3,93 „
N	21,32	21,20 „
S	16,24	16,89 „ .

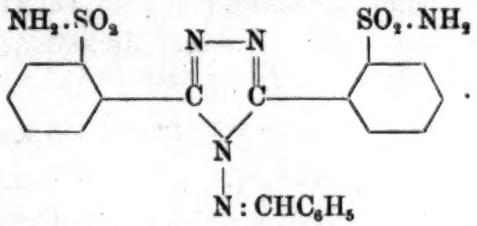
1. Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Anilin.

Siedepunkt 182°. Konstante 32,2.
Menge des Lösungsmittels 14,13 g.
Menge der Substanz 0,1914 g.
Siedepunktserhöhung 0,215°.
Molekulargewicht berechnet 394, gefunden 203.

2. Molekulargewichtsbestimmungen in siedendem Nitrobenzol.

Siedepunkt 208°. Konstante 50,00.
Menge des Lösungsmittels 40,20 g, 44,85 g.
Menge der Substanz 0,9615 g, 1,1397 g.
Siedepunktserhöhung 0,330°, 0,378°.
Molekulargewicht berechnet 394, gefunden 362, 337.

1-Benzal-amino-2,5-o-sulfamidophenyl-1,3,4-triazol,

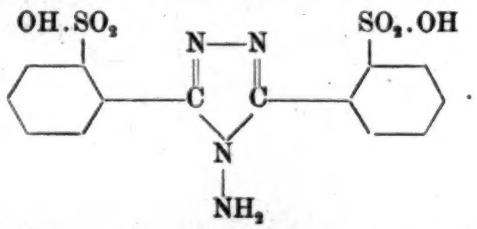


5 g 1-Amino-2,5-o-sulfamidophenyl-1,3,4-triazol werden mit einer Lösung von 8 g Benzaldehyd in 300 ccm Alkohol eine halbe Stunde lang erhitzt. Schon nach einer Viertelstunde ist alles in Lösung gegangen. Die warme Lösung wird in 2 Liter Wasser gegossen und gerührt, bis die Benzalverbindung sich als flockige Masse abscheidet. Nach dem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol stellt sie ein mikrokrystallines Pulver vom Schmp. 257° dar.

5,290 mg gaben 10,200 mg CO_2 und 1,967 mg H_2O.
0,1302 g gaben 19,8 ccm N bei 20° und 759 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{18}O_4N_6S_2$:		Gefunden:
C	52,28	52,59 %
H	3,73	4,16 „
N	17,42	17,30 „ .

1-Amino-1,3,4-triazol-2,5-o-benzolsulfosäure,



10 g 1-Amino-2,5-o-sulfamidophenyl-1,3,4-triazol werden mit 50 ccm konzentrierter Salzsäure 18 Stunden lang in einem Volhardschen Einschlußrohr auf 180° erhitzt. Nach dem Abdampfen der überschüssigen Salzsäure wird mit 5 g Ätzkali versetzt, das entweichende Ammoniak in n-Salzsäure aufgefangen und die unverbrauchte Salzsäure mit n-Natronlauge zurücktitriert.

Es wurden 53,72 ccm n-Salzsäure verbraucht. Dem entsprechen 0,752 g Stickstoff.

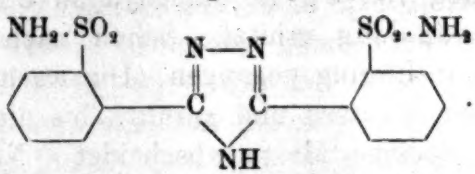
Für Abspaltung von 2 Atomen N ber. 7,10 % N, gef. 7,52 % N.

Die freie Säure scheidet sich aus dem alkalischen Destillationsrückstand beim Ansäuern mit Salzsäure als amorphe Masse ab; sie kann aus Wasser umkrystallisiert werden. Prismen. Schmp. über 300°.

4,899 mg gaben 0,614 ccm N bei 17° und 750 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_6N_4S_2$:	Gefunden:
N 14,14	14,56 %.

2,5-o-Sulfamidophenyl-1,3,4-triazol,



5 g 1-Amino-2,5-o-sulfamidophenyl-1,3,4-triazol werden in konzentrierter Salzsäure gelöst und mit so viel Wasser verdünnt, daß noch keine Ausfällung eintritt. Unter guter Kühlung wird eine konzentrierte Lösung von 3 g Natriumnitrit langsam zugegeben. Unter Entwicklung nitroser Gase bildet sich ein Niederschlag, der nach dem Filtrieren und Waschen aus Eisessig den Schmp. 286° zeigt.

3,812 mg gaben 0,604 ccm N bei 21° und 751 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_4N_5S_2$:	Gefunden:
N 18,47	18,18 %